

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 554 640**

51 Int. Cl.:

C08F 210/16 (2006.01)
C08L 23/16 (2006.01)
C08F 210/06 (2006.01)
C08F 4/659 (2006.01)
C08F 4/6592 (2006.01)
C08F 10/00 (2006.01)
C08L 23/14 (2006.01)
C08L 23/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.12.2005 E 05853095 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.09.2015 EP 1819744**

54 Título: **Copolímeros aleatorios y formulaciones útiles para aplicaciones de termoformación y moldeo por soplado**

30 Prioridad:

07.12.2004 US 633789 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.12.2015

73 Titular/es:

**TOTAL RESEARCH & TECHNOLOGY FELUY
(100.0%)
Zone Industrielle C
7181 Seneffe, BE**

72 Inventor/es:

**MUSGRAVE, MICHAEL;
KELLY, LU ANN y
MURPHY, MARK**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 554 640 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 aleatorios y formulaciones útiles para aplicaciones de termoformación y moldeo por soplado

Antecedentes de la invención

1. Campo técnico

- 5 La invención se refiere a formulaciones y procedimientos para copolímeros aleatorios. Más en particular, la invención se refiere a formulaciones y procedimientos para la preparación de copolímeros aleatorios que tienen propiedades que pueden ser deseables en particular para la preparación de artículos termoformados y moldeados por soplado.

2. Antecedentes de la técnica

10 Los materiales de propileno se encuentran entre los termoplásticos más versátiles y más usados habitualmente en el mundo hoy día. Los polipropilenos de calidad comercial normalmente se producen usando un mecanismo catalítico de Ziegler-Natta con succinato o metaloceno en un procedimiento de polimerización. Muchas industrias tales como la industria del envasado utilizan estos materiales de polipropileno en diversos procedimientos de fabricación, tales como extrusión, moldeo por inyección, termoformado y moldeo por soplado para crear una variedad de artículos finales.

15 En la industria del envasado, puede haber una serie de aplicaciones únicas que idealmente requieren polímeros fuertes y esencialmente transparentes. Los artículos médicos, contenedores para el almacenamiento de alimentos, y otros productos que se pueden formar fácilmente mediante técnicas de termoformado y moldeo por soplado se usan en diversas aplicaciones en las que se encuentran en contacto directo con la sangre u otros fluidos corporales, o con alimentos u otros artículos que se han de ingerir o introducir en el cuerpo. Para estos usos puede ser deseable el uso de polímeros que tengan una alta transparencia y resistencia y un contenido muy bajo en compuestos extraíbles.

25 El termoformado y el moldeo por soplado son dos de las técnicas con un crecimiento más rápido en el procesamiento de plásticos rígidos. Estos procedimientos de fabricación requieren ciertas propiedades y características deseables de los polímeros para conseguir una mejor procesabilidad. Tradicionalmente se han usado polipropilenos catalizados por Ziegler-Natta en estas aplicaciones, como se ilustra en el documento WO 2004/033509 debido a que pueden presentar una mayor resistencia y rigidez en el producto final. No obstante, en general se sabe que otros tipos de polipropilenos, tales como los polipropilenos catalizados por metaloceno, pueden presentar un menor contenido en compuestos extraíbles y una mayor transparencia. No obstante, a pesar de estas ventajas en general se ha evitado el termoformado y el moldeo por soplado de polipropilenos catalizados por metaloceno debido a que los polipropilenos de metaloceno normalmente también tienen una distribución de pesos moleculares más estrecha y una temperatura de fusión algo más baja que otros materiales poliméricos disponibles. Estas cualidades son poco deseables debido a que producen una mala resistencia al pandeo.

35 Por consiguiente, en la técnica puede ser deseable descubrir una forma de obtener, en un polipropileno, las ventajas de un contenido en extraíbles relativamente bajo y una transparencia relativamente elevada mientras evitan o se reducen los problemas que normalmente se observan cuando se emplean polipropilenos catalizados por metaloceno en aplicaciones de termoformado o de moldeo por soplado.

Sumario de la invención

La invención es un procedimiento para la preparación de una formulación de un copolímero aleatorio de propileno-etileno por termoformado o moldeo por soplado que comprende:

- 40 - la puesta en contacto de monómeros de propileno y etileno y un catalizador de metaloceno en condiciones de reacción de polimerización para obtener un copolímero, en el que el copolímero se prepara a partir de un monómero de propileno e, incorporado junto con él, del 0,5 al 1,5 por ciento en peso de etileno en base al copolímero total y en el que el catalizador de metaloceno comprende un componente catalítico de metaloceno, un componente activador/cocatalítico de alquil alumoxano, y un soporte de sílice particulada; con al menos la mitad del activador/cocatalizador dispuesto dentro del volumen de poro interno de la sílice y el metaloceno soportado de forma reactiva sobre las partículas de sílice impregnadas con activador/cocatalizador obteniendo así un copolímero aleatorio de propileno-etileno, que tiene un contenido de etileno de entre el 0,1 y el 1,5 por ciento en peso en base al copolímero, el copolímero que tiene un módulo de flexión de al menos 1100 MPa, una turbidez inferior al 40 por ciento para una lámina de 40 milésimas de pulgada (1 mm) de espesor, un flujo en estado fundido de 1,0 dg/min a 3,0 dg/min, y un contenido de solubles en xileno del 0,2 por ciento en peso al 50 1,5 por ciento en peso en base al copolímero.

En otra realización, la invención es un artículo de fabricación preparado a partir de un copolímero aleatorio.

Descripción detallada de la invención

La invención resuelve los problemas enumerados anteriormente al proporcionar un copolímero aleatorio de

5 polipropileno que, cuando se somete a termoformado o moldeo por soplado, puede presentar una resistencia a la fusión suficiente, también denominada resistencia al pandeo, un contenido de extraíbles relativamente bajo (también denominado solubles en xileno) y una transparencia relativamente alta. Otras propiedades deseables pueden incluir niveles de resistencia al sabor y olor deseables y resistencia a las manchas, y una mejor procesabilidad en aplicaciones de termoformado y moldeo por soplado. El copolímero aleatorio se puede usar solo o como componente principal en una formulación que pueda contener pequeñas cantidades de aditivos tales como estabilizantes térmicos, agentes que potencian la transparencia, y similares.

10 El copolímero aleatorio de forma deseable es un copolímero de propileno-etileno preparado a partir de un monómero de propileno e, incorporado junto con él, del 0,1 al 1,5 por ciento en peso de etileno en base al copolímero total. En algunas realizaciones el etileno puede suponer de forma deseable del 0,5 al 1,5 por ciento en peso. Las moléculas de etileno se pueden insertar de forma aleatoria en el esqueleto polimérico entre restos de propileno de repetición, de ahí el nombre de copolímero aleatorio.

15 Para preparar los copolímeros aleatorios de la invención se selecciona un catalizador de metaloceno para la polimerización. En general, los catalizadores de metaloceno permiten un mejor control de la estructura cristalina del copolímero, con el resultado de que el copolímero puede disfrutar de una menor isotacticidad que, a su vez, puede dar lugar a una mayor transparencia. El uso de los metalocenos también puede reducir la distribución de pesos moleculares, lo que también puede dar lugar a una mayor transparencia debido a un tamaño más uniforme del cristal. El uso del catalizador de metaloceno puede contribuir a la reducción relativa en el contenido de solubles en xileno resultantes del copolímero, que nuevamente contribuye a mejorar la transparencia.

20 Los catalizadores de metaloceno se pueden caracterizar en general como compuestos de coordinación que incorporan uno o más grupos de ciclopentadienilo (Cp) (que pueden estar sustituidos o no sustituidos, cada sustitución que es igual o diferente), coordinados con un metal de transición mediante n uniones.

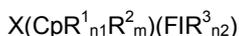
25 Los grupos sustituyentes Cp pueden ser radicales hidrocarbilo lineales, ramificados o cíclicos. Los radicales hidrocarbilo cíclicos además pueden formar otras estructuras con anillos contiguos, incluyendo, por ejemplo, grupos indenilo, azuleno o fluorenilo. Estas estructuras de anillo adicionales también pueden estar sustituidas o no sustituidas por radicales hidrocarbilo, tales como radicales hidrocarbilo C₁ a C₂₀.

Un ejemplo específico de un catalizador de metaloceno puede ser un compuesto de metaloceno de ligando voluminoso representado en general por la fórmula:



30 en la que L puede ser un ligando voluminoso, A puede ser un grupo saliente, M puede ser un metal de transición y m y n son tales que la valencia total del ligando corresponde a la valencia del metal de transición. Por ejemplo, m puede estar entre 1 y 3 y n puede estar entre 1 y 3.

35 En una realización, el catalizador de metaloceno de forma deseable se puede seleccionar del grupo denominado catalizadores de tipo "CpFlu". En el presente documento es particularmente útil el grupo de catalizadores de metaloceno de tipo CpFlu sustituido iso-específico. Estos a menudo son catalizadores con soporte que comprenden un componente catalítico de metaloceno, un componente cocatalítico de alquil alumoxano, y un soporte de sílice particulada. El catalizador de metaloceno incorpora una estructura de ligando de ciclopentadienil fluorenilo sustituido y se puede caracterizar mediante la fórmula



40 en la que Cp puede ser un grupo ciclopentadienilo; FI puede ser un grupo fluorenilo; X puede ser un puente estructural entre Cp y FI que confiere estereorrigidez al metaloceno; R1 puede ser un sustituyente sobre el grupo ciclopentadienilo; n1 puede ser 1 o 2; R2 puede ser un sustituyente sobre el grupo ciclopentadienilo en una posición que puede estar proximal al puente; m puede ser 1 o 2; cada R3 puede ser igual o diferente y puede ser un grupo hidrocarbilo que tiene entre 1 y 20 átomos de carbono con R3 que está sustituido sobre una posición no proximal sobre el grupo fluorenilo y al menos otro R3 que está sustituido en una posición no proximal opuesta sobre el grupo fluorenilo; y n2 puede ser 2 o 4.

45 Cuando el catalizador presenta soporte, el soporte puede ser sílice que tiene un tamaño de partícula promedio entre 10 y 50 μm y un área superficial entre 200 y 800 m²/g o, en otra realización, entre 300 y 800 m²/g. El soporte de forma deseable tiene un volumen de poro entre 0,9 y 2,1 mililitros por gramo (ml/g). El componente de metaloceno de forma deseable puede estar soportado sobre el soporte de sílice en una cantidad de al menos el 1 por ciento en peso de la cantidad combinada de la sílice y el alumoxano. De forma deseable, el componente de metaloceno puede estar presente sobre el soporte de sílice en una cantidad de al menos el 1,5 por ciento en peso. El componente cocatalítico de alumoxano se puede incorporar sobre el soporte de sílice para proporcionar una relación ponderal de alumoxano a sílice de al menos 0,8:1 y de forma deseable de al menos 1:1. En una realización, el catalizador puede ser un M₂Si(2M-PhInd)₂ZrCl₂ racémico en 0,7/1 MAO sobre sílice P10, en la que M puede ser un metal de transición seleccionado entre los grupos 4, 5 o 6, Ph puede ser fenilo, y Ind puede ser indenilo. MAO puede ser metil alumoxano, el activador/cocatalizador.

- En general se puede encontrar una descripción de la preparación de catalizadores de metaloceno en, por ejemplo, la patente de Estados Unidos 5.449.651. En general, el material de soporte de sílice se puede impregnar primero con el activador o cocatalizador, tal como metil alumoxano, en una proporción determinada, con al menos la mitad del activador o cocatalizador que se encuentra dispuesta dentro del volumen de poro interno de la sílice. A continuación la sílice se puede poner en contacto con una dispersión del catalizador de metaloceno en un disolvente hidrocarbonado que de forma deseable es aromático. La dispersión de catalizador y sílice que contiene el activador o cocatalizador a continuación se puede mezclar a una temperatura de 10 °C o inferior, durante un periodo de tiempo suficiente para permitir que el metaloceno quede soportado de forma reactiva sobre las partículas de sílice impregnadas con activador/cocatalizador. Este tiempo de mezcla puede oscilar entre unos pocos minutos y varias horas. A continuación se puede recuperar el catalizador soportado del disolvente hidrocarbonado y en general se puede lavar. El lavado se puede realizar por fases. En primer lugar se puede realizar un lavado de un disolvente hidrocarbonado aromático. Después de esto, se puede realizar un segundo lavado opcional con un segundo disolvente hidrocarbonado aromático para eliminar todo el metaloceno que no se encuentre sobre el soporte del catalizador con soporte. Por último, se puede realizar un lavado con un hidrocarburo parafínico para eliminar el disolvente aromático restante del catalizador con soporte. Los procedimientos de lavado, al igual que la mezcla de la dispersión de disolvente de metaloceno y de activador/cocatalizador que contiene sílice, de forma deseable se pueden realizar a una temperatura relativamente baja de 10 °C o inferior. Después del lavado, el catalizador lavado se puede dejar sin secar, con el resultado que puede contener un residuo sustancial del disolvente hidrocarbonado parafínico.
- A continuación, el catalizador lavado se puede dispersar en un aceite mineral viscoso que tiene una viscosidad esencialmente superior a la del disolvente hidrocarbonado parafínico. Normalmente, el aceite mineral tiene una viscosidad, a 40 °C, de al menos 65 mPa·s como se mide con la norma ASTM D445. En contraste, la viscosidad del disolvente hidrocarbonado parafínico puede ser inferior a 1 mPa·s a una temperatura de 10 °C aproximadamente. Esta diferencia de viscosidad puede eliminar la mayoría del disolvente hidrocarbonado parafínico.
- La dispersión catalítica final de forma deseable puede tener una carga de metal importante medida como porcentaje en peso en la dispersión. En una realización, esta carga de metal puede estar entre el 0,5 y el 6 por ciento en peso. En otra realización, esta carga de metal puede estar entre el 1 y el 3 por ciento en peso, en otra realización adicional esta carga de metal puede ser del 2 por ciento en peso en la dispersión.
- Los expertos en la materia apreciarán que en el procedimiento de preparación del catalizador generalizado más arriba se pueden introducir diversas modificaciones sin alterar significativamente el resultado. Por ejemplo, el metaloceno usado con la invención se puede seleccionar entre cualquier catalizador de metaloceno conocido útil para la preparación de olefinas. Los catalizadores de metaloceno en general se pueden caracterizar como compuestos de coordinación que incorporan uno o más grupos ciclopentadienilo (Cp) (que pueden estar sustituidos o no sustituidos, cada sustitución que es igual o diferente) coordinados con un metal de transición a través de n uniones. Los grupos sustituyentes Cp pueden ser radicales hidrocarbilo lineales, ramificados o cíclicos. Los radicales hidrocarbilo cíclicos además pueden formar otras estructuras de anillo contiguas, incluyendo, por ejemplo, grupos indenilo, azulenilo y fluorenilo. Estas estructuras de anillo adicionales también pueden estar sustituidas o no sustituidas con radicales hidrocarbilo, tales como radicales hidrocarbilo C₁ a C₂₀.
- Un ejemplo específico de un catalizador de metaloceno es un compuesto de metaloceno de ligando voluminoso representado en general por la fórmula



en la que L es un ligando voluminoso, A es un grupo saliente, M es un metal de transición y m y n son tales que la valencia total del ligando corresponde a la valencia del metal de transición. Por ejemplo, m puede estar entre 1 y 3 y n puede estar entre 1 y 3.

- El átomo metálico "M" del compuesto catalítico de metaloceno se puede seleccionar entre átomos de los Grupos 3 a 12 y átomos del Grupo de los lantánidos en una realización; y en una realización más particular se seleccionan entre átomos de los Grupo 3 a 10, y en otra realización más particular se seleccionan entre Sc, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, y Ni; y en aún otra realización más particular se seleccionan entre átomos de los Grupo 4, 5 y 6, y en otra realización más particular entre átomos de Ti, Zr, Hf, y en aún otra realización más particular es Zr. El estado de oxidación del átomo metálico "M" puede oscilar entre 0 y +7 en una realización; y en una realización más particular es +1, +2, +3, +4 o +5; y en otra realización más particular es +2, +3 o +4. Los grupos unidos al átomo metálico "M" son tales que los compuestos descritos a continuación en las fórmulas y estructuras son eléctricamente neutros, a menos que se indique lo contrario.
- El ligando voluminoso generalmente incluye un grupo ciclopentadienilo (Cp) o uno de sus derivados. El ligando(s) Cp forma(n) al menos un enlace químico con el átomo metálico M para formar el "compuesto catalítico de metaloceno". Los ligandos Cp son distintos de los grupos salientes unidos al compuesto catalítico en el sentido de que no son muy susceptibles a reacciones de sustitución/captación.

El grupo Cp normalmente incluye un anillo(s) condensado(s) y/o sistemas de anillos sustituidos o de anillos

condensados. El anillo(s) o sistema(s) de anillos normalmente incluye átomos seleccionados entre los átomos del Grupo 13 a 16, por ejemplo, carbono, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre, fósforo, germanio, boro, aluminio y sus combinaciones, en el que el carbono constituye al menos el 50 por ciento de los miembros del anillo. Ejemplos no limitantes incluyen ciclopentadienilo, ciclopentafenantrenilo, indenilo, bencindenilo, fluorenilo, tetrahidroindenilo, octahidrofluorenilo, ciclooctatetraenilo, ciclopentaciclododeceno, fenantrindenilo, 3,4-benzofluorenilo, 9-fenilfluorenilo, 8-H-ciclopent[a]acenaftilenilo, 7-H-dibenzofluorenilo, indeno[1,2,9]-antreno, tiofenoindenilo, tiofenofluorenilo, sus versiones hidrogenadas (por ejemplo, 4,6,6,7-tetrahidroindenilo, o "H₄Ind"), sus versiones sustituidas, y sus versiones heterocíclicas.

Los grupos sustituyentes Cp pueden incluir radicales de hidrógeno, alquilos, alquenos, alquinos, cicloalquilos, arilos, acilos, aroilos, alcoxis, ariloxis, alquiltioles, dialquilaminas, alquilamidos, alcoxicarbonilos, ariloxicarbonilos, carbomoiolos, alquil- y dialquil-carbomoiolos, aciloxis, acilaminos, aroilaminos y sus combinaciones. Más en particular, ejemplos no limitantes de sustituyentes alquilo incluyen grupos metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, ciclopentilo, ciclohexilo, bencilo, fenilo, metilfenilo, y ter-butil-fenilo y similares, incluyendo todos sus isómeros, por ejemplo butilo terciario, isopropilo, y similares. Otros posibles radicales incluyen alquilos y arilos sustituidos, que opcionalmente contienen halógenos tales como, por ejemplo, fluorometilo, fluoroetilo, difluoroetilo, yodopropilo, bromohexilo, clorobencilo y radicales organometaloides sustituidos por hidrocarbilo, incluyendo trimetilsililo, trimetilgermilo, metildietilsililo y similares; y radicales organometaloides sustituidos por halocarbilo incluyendo tris(trifluorometil)sililo, metilbis(difluorometil)sililo, bromometildimetilgermilo y similares; y radicales de boro disustituidos que incluyen dimetilboro, por ejemplo; y radicales disustituidos del Grupo 15 que incluyen dimetilamina, dimetilfosfina, difenilamina, metilfenilfosfina, radicales del Grupo 16 que incluyen metoxi, etoxi, propoxi, fenoxi, metilsulfuro y etilsulfuro. Otros sustituyentes R incluyen olefinas tales como, pero no limitado a sustituyentes olefinicamente insaturados que incluyen ligandos terminados en vinilo, por ejemplo 3-butenilo, 2-propenilo, 5-hexenilo y similares. En una realización, al menos dos grupos alquilo, en una realización dos grupos alquilo adyacentes, se unen para formar una estructura de anillo que tiene de 3 a 30 átomos seleccionados del grupo que consiste en carbono, nitrógeno, oxígeno, fósforo, silicio, germanio, aluminio, boro y sus combinaciones. Además, un grupo alquilo sustituyente tal como 1-butanilo puede formar una asociación de unión al elemento M.

Cada grupo aniónico saliente se selecciona independientemente y puede incluir cualquier grupo saliente, tales como iones de halógeno, hidruros, alquilos C₁ a C₁₂, alquenos C₂ a C₁₂, arilos C₆ a C₁₂, alquilarilos C₇ a C₂₀, alcoxis C₁ a C₁₂, ariloxis C₆ a C₁₆, alquilariloxis C₇ a C₁₈, fluoroalquilos C₁ a C₁₂, fluoroarilos C₆ a C₁₂, e hidrocarburos C₁ a C₁₂ que contienen heteroátomos y sus derivados sustituidos; hidruro, iones de halógeno, alquilcarboxilatos C₁ a C₆, alquilcarboxilatos fluorados C₁ a C₈, arilcarboxilatos C₆ a C₁₂, alquilarilcarboxilatos C₇ a C₁₈, fluoroalquilos C₁ a C₈, fluoroalquenos C₂ a C₆ y fluoroalquilarilos C₇ a C₁₈ en otra realización más particular; hidruro, cloruro, fluoruro, metilo, fenilo, fenoxi, benzoxi, tosilo, fluorometilos y fluorofenilos en otra realización más particular; alquilos C₁ a C₁₂, alquenos C₂ a C₁₂, arilos C₆ a C₁₂, alquilarilos C₇ a C₂₀, alquilos sustituidos C₁ a C₁₂, arilos sustituidos C₆ a C₁₂, alquilarilos sustituidos C₇ a C₂₀ y alquilos C₁ a C₁₂ que contienen heteroátomos, arilos C₁ a C₁₂ que contienen heteroátomos y alquilarilos C₁ a C₁₂ que contienen heteroátomos en otra realización más particular; cloruro, fluoruro, alquilos C₁ a C₆, alquenos C₂ a C₆, alquilarilos C₇ a C₁₈, alquilos halogenados C₁ a C₆, alquenos halogenados C₂ a C₆ y alquilarilos halogenados C₇ a C₁₈ en otra realización más particular; fluoruro, metilo, etilo, propilo, fenilo, metilfenilo, dimetilfenilo, trimetilfenilo, fluorometilos (mono-, di- y trifluorometilos) y fluorofenilos (mono-, di-, tri-, tetra- y pentafluorofenilos) en otra realización más particular; y fluoruro en otra realización más particular.

Otros ejemplos no limitantes de grupos salientes incluyen aminas, fosfinas, éteres, carboxilatos, dienos, radicales hidrocarbonados que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, radicales de hidrocarburos fluorados (por ejemplo, -C₆F₅ (pentafluorofenil)), alquilcarboxilatos fluorados (por ejemplo, CF₃C(O)O⁻), hidruros e iones de halógeno y sus combinaciones. Otros ejemplos de grupos salientes incluyen grupos alquilo tales como ciclobutilo, ciclohexilo, metilo, heptilo, tolilo, trifluorometilo, tetrametileno, pentametileno, metilideno, metoxi, etoxi, propoxi, fenoxi, bis(N-metilaniilida), dimetilamida, radicales de dimetilfosfuro y similares. En una realización, dos o más grupos salientes forman una parte de un anillo o de un sistema de anillo condensado.

L y A pueden formar un enlace puente entre sí. En los catalizadores en los que hay dos grupos L, pueden formar un enlace puente entre sí. Un metaloceno puente, por ejemplo, se puede describir por la fórmula general:



en la que X es un puente estructural, Cp^A y Cp^B designan cada uno un grupo ciclopentadienilo, cada uno que es igual o diferente y que puede estar sustituido o no sustituido, M es un metal de transición y A es un grupo alquilo, hidrocarbilo o halógeno y n es un número entero entre 0 y 4 y o bien 1 o 2 en una realización particular.

Ejemplos no limitantes de grupos puente (X) incluyen grupos hidrocarbonados divalentes que contienen al menos un átomo de los Grupos 13 a 16, tales como pero no limitado a al menos uno de un átomo de carbono, oxígeno, nitrógeno, silicio, aluminio, boro, germanio y estaño y sus combinaciones; en el que el heteroátomo también puede ser alquilo o arilo C₁ a C₁₂ sustituidos para satisfacer la valencia neutra. El grupo puente también puede contener grupos sustituyentes como se ha definido anteriormente, incluyendo radicales halógeno e hierro. Más en particular, ejemplos no limitantes de grupos puente están representados por alquilenos C₁ a C₆, alquilenos sustituidos C₁ a C₆, oxígeno, azufre, R₂=C, R₂Si=, -Si(R)₂Si(R)₂-, R₂Ge=, RP= (en la que "=" representa dos enlaces químicos), en las

que R se selecciona independientemente entre los grupos hidruro, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, halocarbilo, halocarbilo sustituido, organometaloide sustituido con hidrocarbilo, organometaloide sustituido con halocarbilo, boro disustituido, átomos disustituidos del Grupo 15, átomos sustituidos del Grupo 16 y radicales halógeno; y en el que dos o más R pueden estar unidos para formar un anillo o sistema de anillo. En una realización, el componente catalítico de metaloceno puente tiene dos o más grupos puente (X).

Otros ejemplos no limitantes de grupos puente incluyen metileno, etileno, etilideno, propilideno, isopropilideno, difenilmetileno, 1,2-dimetiletileno, 1,2-difeniletileno, 1,1,2,2-tetrametiletilendiamina, dimetilsililo, dietilsililo, metiletilsililo, trifluorometilbutilsililo, bis(trifluorometil)sililo, di(n-butil)sililo, di(n-propil)sililo, di(i-propil)sililo, di(n-hexil)sililo, dicitclohexilsililo, difenilsililo, ciclohexilfenilsililo, t-butilciclohexilsililo, di(t-butilfenil)sililo, di(p-tolil)sililo y los restos correspondientes, en el que el átomo de Si es reemplazado por un átomo de Ge o C; dimetilsililo, dietilsililo, dimetilgermilo y/o dietilgermilo. Los grupos puente también pueden tener átomos de carbono o de silicio que tengan un sustituyente olefínico.

En otro catalizador ejemplar, el grupo puente también puede ser cíclico, e incluye de 4 a 10 miembros en el anillo o de 5 a 7 miembros en el anillo en una realización más particular. Los miembros del anillo se pueden seleccionar entre los elementos mencionados anteriormente, y/o entre uno o más de B, C, Si, Ge, N y O, en una realización particular. Ejemplos no limitantes de estructuras de anillo que pueden estar presentes como resto o como parte del resto puente son ciclobutilideno, ciclopentilideno, ciclohexilideno, cicloheptilideno, ciclooctilideno y los anillos correspondientes en los que uno o dos átomos de carbono están sustituidos por al menos uno de Si, Ge, N y O, en particular, Si y Ge. La disposición de los enlaces entre el anillo y los grupos Cp puede ser *cis*-, *trans*-, o una de sus combinaciones.

Los grupos puente cíclicos pueden estar saturados e insaturados y/o llevar uno o más sustituyentes y/o estar condensados a una o más estructuras de anillo adicionales. Si se encuentran presentes, el uno o más sustituyentes se seleccionan del grupo de hidrocarbilo (por ejemplo, alquilo tal como metilo) y halógeno (por ejemplo, F, Cl) en una realización. El uno o más grupos Cp a los cuales pueden estar opcionalmente condensados los restos puente cíclicos anteriores pueden estar saturados o insaturados y se seleccionan del grupo de aquellos que tienen de 4 a 10 miembros en el anillo, más en particular 5, 6 o 7 miembros en el anillo (seleccionados del grupo de C, N, O y S en una realización particular), tales como, por ejemplo, ciclopentilo, ciclohexilo y fenilo. Además, estas estructuras de anillo pueden estar asimismo condensadas tales como, por ejemplo, en el caso de un grupo naftilo. Además, estas estructuras de anillo (opcionalmente condensadas) pueden llevar uno o más sustituyentes. Ejemplos ilustrativos no limitantes de estos sustituyentes son grupos hidrocarbilo (especialmente alquilo) y átomos de halógeno.

Los catalizadores de metaloceno también incluyen la familia de catalizadores CpFlu (por ejemplo, un metaloceno que incorpora una estructura de ligando de Cp fluorenilo sustituido) representada por la fórmula siguiente:



en la que Cp es un grupo ciclopentadienilo, Fl es un grupo fluorenilo, X es un puente estructural entre Cp y Flu, R¹ es un sustituyente sobre el Cp, n es 1 o 2, R² es un sustituyente sobre el Cp en una posición que se encuentra proximal al puente, m es 1 o 2, cada R³ es igual o diferente y es un hidrógeno o un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, con R³ que está sustituido en una posición no proximal sobre el grupo fluorenilo y al menos otro R³ que está sustituido en una posición no proximal opuesta sobre el grupo fluorenilo y p es 2 o 4.

Otra familia del catalizador de metaloceno incluye compuestos de metaloceno mono-ligando puente (por ejemplo, componentes catalíticos de monociclopentadienilo). En esta realización, al menos un componente catalítico de metaloceno es un catalizador de metaloceno "medio sándwich" puente. En otro aspecto más de la invención, el al menos un componente catalítico de metaloceno es un metaloceno "medio sándwich" sin puente. Los metalocenos "medio sándwich" anteriores se describen de forma alternativa y adicional en la patente de Estados Unidos n.º 6.069.213, la patente de Estados Unidos n.º 5.026.798, la patente de Estados Unidos n.º 5.703.187, y la patente de Estados Unidos n.º 5.747.406, incluyendo un dímero o estructura oligomérica, como se desvela, por ejemplo, en la patente de Estados Unidos n.º 5.026.798 y en la patente de Estados Unidos n.º 6.069.213, que se incorporan en el presente documento por referencia.

Los ejemplos no limitantes de componentes catalíticos de metaloceno incluyen:

ciclopentadienilcirconioA_n,
indenilcirconioA_n,
(1-metilindenil)circonioA_n,
(2-metilindenil)circonioA_n,
(1-propilindenil)circonioA_n,
(2-propilindenil)circonioA_n,
(1-butilindenil)circonioA_n,
(2-butilindenil)circonioA_n,
metilciclopentadienilcirconioA_n,
tetrahidroindenilcirconioA_n,

pentametilciclopentadienilcirconioA_n,
 ciclopentadienilcirconioA_n,
 pentametilciclopentadieniltitanioA_n,
 tetrametilciclopentiltitanioA_n,
 5 (1,2,4-trimetilciclopentadienil)circonioA_n,
 dimetilsilil(1,2,3,4-tetrametilciclopentadienil)(ciclopentadienil)circonioA_n,
 dimetilsilil(1,2,3,4-tetrametilciclopentadienil)(1,2,3-trimetilciclopentadienil)circonioA_n,
 dimetilsilil(1,2,3,4-tetrametilciclopentadienil)(1,2-dimetilciclopentadienil)circonioA_n,
 dimetilsilil(1,2,3,4-tetrametilciclopentadienil)(2-metilciclopentadienil)circonioA_n,
 10 dimetilsililciclopentadienilindenilcirconioA_n,
 dimetilsilil(2-metilindenil)(fluorenil)circonioA_n,
 difenilsilil(1,2,3,4-tetrametilciclopentadienil)(3-propilciclopentadienil)circonioA_n,
 dimetilsilil(1,2,3,4-tetrametilciclopentadienil)(3-t-butilciclopentadienil)circonioA_n,
 dimetilgermil(1,2-dimetilciclopentadienil)(3-isopropilciclopentadienil)circonioA_n,
 15 dimetilsilil(1,2,3,4-tetrametilciclopentadienil)(3-metilciclopentadienil)circonioA_n,
 difenilmetiliden(ciclopentadienil)(9-fluorenil)circonioA_n,
 difenilmetilidenciclopentadienilindenilcirconioA_n,
 isopropilidenbisciclopentadienilcirconioA_n,
 isopropiliden(ciclopentadienil)(9-fluorenil)circonioA_n,
 20 isopropiliden(3-metilciclopentadienil)(9-fluorenil)circonioA_n,
 etilenbis(9-fluorenil)circonioA_n,
 mesoetilenbis(1-indenil)circonioA_n,
 etilenbis(1-indenil)circonioA_n,
 etilenbis(2-metil-1-indenil)circonioA_n,
 25 etilenbis(2-metil-4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil)circonioA_n,
 etilenbis(2-propil-4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil)circonioA_n,
 etilenbis(2-isopropil-4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil)circonioA_n,
 etilenbis(2-butil-4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil)circonioA_n,
 etilenbis(2-isobutil-4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil)circonioA_n,
 30 dimetilsilil(4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil)circonioA_n,
 difenil(4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil)circonioA_n,
 etilenbis(4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil)circonioA_n,
 dimetilsililbis(ciclopentadienil)circonioA_n,
 dimetilsililbis(9-fluorenil)circonioA_n,
 35 dimetilsililbis(1-indenil)circonioA_n,
 dimetilsililbis(2-metilindenil)circonioA_n,
 dimetilsililbis(2-propilindenil)circonioA_n,
 dimetilsililbis(2-butilindenil)circonioA_n,
 difenilsililbis(2-metilindenil)circonioA_n,
 40 difenilsililbis(2-propilindenil)circonioA_n,
 difenilsililbis(2-butilindenil)circonioA_n,
 dimetilgermilbis(2-metilindenil)circonioA_n,
 dimetilsililbistetrahidroindenilcirconioA_n,
 dimetilsililbistetrametilciclopentadienilcirconioA_n,
 45 dimetilsilil(ciclopentadienil)(9-fluorenil)circonioA_n,
 difenilsilil(ciclopentadienil)(9-fluorenil)circonioA_n,
 difenilsililbisindenilcirconioA_n,
 ciclotrimetilensililtetrametilciclopentadienilciclopentadienilcirconioA_n,
 ciclotetrametilensililtetrametilciclopentadienilciclopentadienilcirconioA_n,
 50 ciclotrimetilensilil(tetrametilciclopentadienil)(2-metilindenil)circonioA_n,
 ciclotrimetilensilil(tetrametilciclopentadienil)(3-metilciclopentadienil)circonioA_n,
 ciclotrimetilensililbis(2-metilindenil)circonioA_n,
 ciclotrimetilensilil(tetrametilciclopentadienil)(2,3,5-trimetilciclopentadienil)circonioA_n,
 ciclotrimetilensililbis(tetrametilciclopentadienil)circonioA_n,
 55 dimetilsilil(tetrametilciclopentadienil)(N-ter-butilamido)titanioA_n,
 bisciclopentadienilcromioA_n,
 bisciclopentadienilcirconioA_n,
 bis(n-butilciclopentadienil)circonioA_n,
 bis(n-dodecilciclopentadienil)circonioA_n,
 60 bisetilciclopentadienilcirconioA_n,
 bisisobutilciclopentadienilcirconioA_n,
 bisisopropilciclopentadienilcirconioA_n,
 bismetilciclopentadienilcirconioA_n,
 bisnoxtilciclopentadienilcirconioA_n,
 65 bis(n-pentilciclopentadienil)circonioA_n,
 bis(n-propilciclopentadienil)circonioA_n,

- bistrimetilsililciclopentadienilcirconioA_n,
 bis(1,3-bis(trimetilsilil)ciclopentadienil)circonioA_n,
 bis(1-etil-2-metilciclopentadienil)circonioA_n,
 bis(1-etil-3-metilciclopentadienil)circonioA_n,
 5 bispentametilciclopentadienilcirconioA_n,
 bispentametilciclopentadienilcirconioA_n,
 bis(1-propil-3-metilciclopentadienil)circonioA_n,
 bis(1-n-butil-3-metilciclopentadienil)circonioA_n,
 bis(1-isobutil-3-metilciclopentadienil)circonioA_n,
 10 bis(1-propil-3-butilciclopentadienil)circonioA_n,
 bis(1,3-n-butilciclopentadienil)circonioA_n,
 bis(4,7-dimetilindenil)circonioA_n,
 bisindenilcirconioA_n,
 bis(2-metilindenil)circonioA_n,
 15 ciclopentadienilindenilcirconioA_n,
 bis(n-propilciclopentadienil)hafnioA_n,
 bis(n-butilciclopentadienil)hafnioA_n,
 bis(n-pentilciclopentadienil)hafnioA_n,
 (n-propilciclopentadienil)(n-butilciclopentadienil)hafnioA_n,
 20 bis[(2-trimetilsililetil)ciclopentadienil]hafnioA_n,
 bis(trimetilsililciclopentadienil)hafnioA_n,
 bis(2-n-propilindenil)hafnioA_n,
 bis(2-n-butilindenil)hafnioA_n,
 dimetilsililbis(n-propilciclopentadienil)hafnioA_n,
 25 dimetilsililbis(n-butilciclopentadienil)hafnioA_n,
 bis(9-n-propilfluorenil)hafnioA_n,
 bis(9-n-butilfluorenil)hafnioA_n,
 (9-n-propilfluorenil)(2-n-propilindenil)hafnioA_n,
 bis(1-n-propil-2-metilciclopentadienil)hafnioA_n,
 30 (n-propilciclopentadienil)(1-n-propil-3-n-butilciclopentadienil)hafnioA_n,
 dimetilsililtetrametilciclopentadienilciclopropilamidotitanioA_n,
 dimetilsililtetrametilciclopentadienilciclobutilamidotitanioA_n,
 dimetilsililtetrametilciclopentadienilciclopentilamidotitanioA_n,
 dimetilsililtetrametilciclopentadienilciclohexilamidotitanioA_n,
 35 dimetilsililtetrametilciclopentadienilcicloheptilamidotitanioA_n,
 dimetilsililtetrametilciclopentadienilciclooctilamidotitanioA_n,
 dimetilsililtetrametilciclopentadienilciclononilamidotitanioA_n,
 dimetilsililtetrametilciclopentadienilciclodecilamidotitanioA_n,
 dimetilsililtetrametilciclopentadienilcicloudecilamidotitanioA_n,
 40 dimetilsililtetrametilciclopentadienilciclododecilamidotitanioA_n,
 dimetilsililtetrametilciclopentadienil(sec-butilamido)titanioA_n,
 dimetilsilil(tetrametilciclopentadienil)(n-octilamido)titanioA_n,
 dimetilsilil(tetrametilciclopentadienil)(n-decilamido)titanioA_n,
 dimetilsilil(tetrametilciclopentadienil)(n-octadecilamido)titanioA_n,
 45 metilfenilsililtetrametilciclopentadienilciclopropilamidotitanioA_n,
 metilfenilsililtetrametilciclopentadienilciclobutilamidotitanioA_n,
 metilfenilsililtetrametilciclopentadienilciclopentilamidotitanioA_n,
 metilfenilsililtetrametilciclopentadienilciclohexilamidotitanioA_n,
 metilfenilsililtetrametilciclopentadienilcicloheptilamidotitanioA_n,
 50 metilfenilsililtetrametilciclopentadienilciclooctilamidotitanioA_n,
 metilfenilsililtetrametilciclopentadienilciclononilamidotitanioA_n,
 metilfenilsililtetrametilciclopentadienilciclodecilamidotitanioA_n,
 metilfenilsililtetrametilciclopentadienilcicloudecilamidotitanioA_n,
 metilfenilsililtetrametilciclopentadienilciclododecilamidotitanioA_n,
 55 metilfenilsilil(tetrametilciclopentadienil)(sec-butilamido)titanioA_n,
 metilfenilsilil(tetrametilciclopentadienil)(n-octilamido)titanioA_n,
 metilfenilsilil(tetrametilciclopentadienil)(n-decilamido)titanioA_n,
 metilfenilsilil(tetrametilciclopentadienil)(n-octadecilamido)titanioA_n,
 difenilsililtetrametilciclopentadienilciclopropilamidotitanioA_n,
 60 difenilsililtetrametilciclopentadienilciclobutilamidotitanioA_n,
 difenilsililtetrametilciclopentadienilciclopentilamidotitanioA_n,
 difenilsililtetrametilciclopentadienilciclohexilamidotitanioA_n,
 difenilsililtetrametilciclopentadienilcicloheptilamidotitanioA_n,
 difenilsililtetrametilciclopentadienilciclooctilamidotitanioA_n,
 65 difenilsililtetrametilciclopentadienilciclononilamidotitanioA_n,
 difenilsililtetrametilciclopentadienilciclodecilamidotitanioA_n,

difenilsililtetrametilciclopentadienilciclododecylamidotitanioA_n,
 difenilsililtetrametilciclopentadienilciclododecylamidotitanioA_n,
 difenilsilil(tetrametilciclopentadienil)(sec-butilamido)titanioA_n,
 difenilsilil(tetrametilciclopentadienil)(n-octilamido)titanioA_n,
 5 difenilsilil(tetrametilciclopentadienil)(n-decilamido)titanioA_n,
 difenilsilil(tetrametilciclopentadienil)(n-octadecilamido)titanioA_n,

Los catalizadores de metalloceno pueden ser con soporte o sin soporte. Los materiales de soporte típicos pueden incluir talco, óxidos inorgánicos, arcillas y minerales de arcilla, compuestos estratificados de intercambio de iones, compuestos de tierra de diatomeas, zeolitas o un material de soporte de resina, tal como una poliolefina. Los óxidos inorgánicos específicos incluyen por ejemplo sílice, alúmina, magnesia, titania y zirconia. Los óxidos inorgánicos usados como materiales de soporte pueden tener un tamaño de partícula promedio de entre 5 µm y 600 µm, o de entre 10 µm y 100 µm, un área superficial de entre 50 m²/g y 1000 m²/g, o de entre 100 m²/g y 400 m²/g, un volumen de poro de entre 0,5 cm³/g y 3,5 cm³/g, o de entre 0,5 cm³/g y 2 cm³/g.

Los procedimientos deseables para catalizadores iónicos de metalloceno de soporte son conocidos en la técnica y se describen en, por ejemplo, la patente de Estados Unidos n.º 5.643.847. Los procedimientos en general incluyen la reacción de precursores aniónicos neutros que son ácidos de Lewis suficientemente fuertes con las funciones reactivas hidroxilo presentes sobre la superficie de la sílice de manera que el ácido de Lewis se una covalentemente. Sobre el soporte también se pueden incorporar activadores, usando procedimientos tales como los desvelados en, por ejemplo, las patentes de Estados Unidos n.º 6.777.366 y 6.777.367, ambas de Gauthier, y col.

Para preparar un polímero en general es necesario poner en contacto el monómero o la mezcla de monómeros y un catalizador de metalloceno determinado y el cocatalizador(es) descrito(s). En ciertos casos es deseable que el catalizador se haya pre-activado. Los expertos en la materia entienden que esto significa someter al catalizador de metalloceno a condiciones que promuevan la interacción deseada entre el activador o cocatalizador y el metalloceno. El procedimiento empleado de activación más habitual de un catalizador consiste simplemente en calentarlo a una temperatura suficiente y durante un periodo suficiente, determinado mediante experimentación rutinaria. Esto se describe con mayor profundidad en, por ejemplo, la patente de Estados Unidos n.º 6.180.732. Se pueden usar otros procedimientos. Los expertos en la materia apreciarán que se pueden realizar modificaciones en el procedimiento de preparación generalizado más arriba sin alterar el resultado. Por tanto, se entiende que la descripción adicional de procedimientos y medios de preparación del catalizador están fuera del ámbito de la invención, y que necesariamente lo que se describe en el presente documento es solo la identificación de los catalizadores preparados, como se define en el presente documento.

Los catalizadores de metalloceno descritos en el presente documento se pueden usar para preparar homopolímeros, copolímeros y terpolímeros usando monómeros que incluyen etileno y/o propileno. Entre los diferentes enfoques que se pueden usar se incluyen procedimientos expuestos en, por ejemplo, la patente de Estados Unidos n.º 5.625.678. El equipo, las condiciones del procedimiento, los reactivos, aditivos y otros materiales variarán, naturalmente, en un procedimiento determinado, dependiendo de la composición y propiedades deseadas del polímero a formar. Por ejemplo, pueden ser útiles los procedimientos descritos en cualquiera de las patentes siguientes: patentes de Estados Unidos n.º 6.420.580, 6.380.328, 6.359.072, 6.346.586, 6.340.730, 6.339.134, 6.300.436, 6.274.684, 6.271.323, 6.248.846, 6.245.868, 6.245.705, 6.242.545, 6.211.105, 6.207.606, 6.180.735 y 6.147.173.

Los sistemas catalíticos descritos en el presente documento se pueden usar en un amplio intervalo de temperaturas y presiones. Las temperaturas pueden estar en el intervalo de 20 °C a 280 °C, o de 50 °C a 200 °C y las presiones empleadas pueden estar en el intervalo de 1 atmósfera (101,3 kPa) a 500 atmósferas (50,662 MPa) o superior. En general, las temperaturas además de otras condiciones de polimerización que incluyen, por ejemplo, las presiones, con frecuencias son aquellas a las cuales los cocatalizadores empleados previamente, tales como TIBAl y/o TEAl, tienden a formar especies que son solubles en el diluyente de polimerización. Es esta capacidad de ofrecer mejoras en la producción en condiciones de producción idénticas o similares la que supone una ventaja importante en el uso de la invención. Dichos procedimientos de polimerización incluyen procedimientos en solución, en masa, en fase gaseosa, en fase en suspensión, a alta presión, y sus combinaciones.

Ejemplos de procedimientos en solución se describen en las patentes Estados Unidos n.º 4.271.060, 5.001.205, 5.236.998 y 5.589.555 y se incorporan en el presente documento por referencia.

Un ejemplo de procedimiento de polimerización en fase gaseosa en general emplea un ciclo continuo, en el que una corriente gaseosa de circulación (también conocida como corriente de recirculación o medio fluidizante) se calienta en un reactor mediante el calor de polimerización. El calor se extrae de la corriente de recirculación en otra parte del ciclo mediante un sistema de refrigeración externo al reactor. La corriente gaseosa que contiene uno o más monómeros se puede recircular de forma continua a través de un lecho fluidizado en presencia de un catalizador en condiciones reactivas. La corriente gaseosa se extrae del lecho fluidizado y se vuelve a recircular hacia el reactor. De forma simultánea, el producto polimérico se extrae del reactor y se añade monómero fresco para sustituir el monómero polimerizado. Véanse, por ejemplo, las patentes de Estados Unidos n.º 4.543.399, 4.588.790, 5.028.670, 5.317.036, 5.352.749, 5.405.922, 5.436.304, 5.456.471, 5.462.999, 5.616.661, y 5.668.228.

La presión del reactor en el procedimiento en fase gaseosa puede oscilar entre 100 psig (689,476 kPag) y 500 psig (3447,38 kPag), o entre 200 (1378,95 kPag) y 400 psig (2757,9 kPag), o entre 250 (1723,69 kPag) y 350 psig (2413,17 kPag). La temperatura del reactor en un procedimiento en fase gaseosa puede oscilar entre 30 °C y 120 °C o entre 60 °C y 115 °C o entre 70 °C y 110 °C o entre 70 °C y 95 °C.

- 5 Otros procedimientos en fase gaseosa contemplados por el procedimiento incluyen los descritos en las patentes de Estados Unidos n.º 5.627.242, 5.665.818 y 5.677.375 y en las publicaciones europeas EP-A-0 794 200, EP-A-0 802 202 y EP-B-634 421.

Los procedimientos en suspensión en general incluyen la formación de una suspensión de un polímero particulado sólido en un medio de polimerización líquido al cual se añaden los monómeros, y opcionalmente hidrógeno junto con el catalizador. La suspensión, que incluye el diluyente de polimerización, se puede extraer de forma intermitente o continua del reactor en el que se pueden separar los componentes volátiles del polímero y se pueden volver a recircular hacia reactor, opcionalmente después de una destilación. El diluyente licuado empleado en el medio de polimerización normalmente es un alcano que tiene entre 3 y 7 átomos de carbono, preferentemente un alcano ramificado. El medio empleado debe ser líquido en las condiciones de polimerización y relativamente inerte, tal como hexano o, en una realización particularmente deseable, isobutano.

El catalizador en forma de suspensión o en forma de polvo seco suelto se puede inyectar regularmente al serpentín del reactor, que asimismo puede estar relleno con la suspensión de circulación de partículas poliméricas que crecen en monómero. Opcionalmente se puede añadir hidrógeno como control del peso molecular. El reactor se puede mantener a una presión de entre 27 bar (2,7 mPa) y 45 bar (4,5 mPa) (y a una temperatura de entre 38 °C y 121 °C). El calor de reacción se puede extraer a través de la pared del serpentín puesto que mucho del reactor se encuentra en forma de tubería de doble camisa. La suspensión puede abandonar el reactor a intervalos regulares o de forma continua hacia un recipiente de evaporación calefactado a baja presión, un secador rotatorio o una columna de purga de nitrógeno de forma secuencial para la eliminación del monómero y de los comonómeros sin reaccionar. El polvo suelto hidrocarbonado resultante a continuación se puede componer para su uso en diversas aplicaciones. Como alternativa, se pueden usar otros tipos de procedimientos de polimerización en suspensión, tales como reactores agitados en serie, en paralelo, o sus combinaciones.

Un procedimiento en suspensión y/o polimerización en general incluye presiones en el intervalo de 1 a 60 atmósferas (0,10 a 6,06 mPa) o incluso superior y temperaturas de entre 0 °C y 120 °C.

Por tanto, en vista del amplio espectro de catalizadores de metaloceno usados en la materia, se entiende que la descripción de los procedimientos y medios de preparación adicionales del catalizador se encuentra fuera del ámbito de la invención, y que necesariamente lo que se describe en el presente documento es solo la identificación de metalocenos como catalizadores necesarios.

Una vez obtenido el catalizador de esta forma, se puede usar para preparar los copolímeros aleatorios de la invención en cualquier protocolo de polimerización que se pueda usar o se conozca de forma normal o convencional en la técnica. Las polimerizaciones de copolímeros se pueden realizar, por ejemplo, en un tanque agitado en serpentín, en suspensión, continuo, u otros tipos de reactores de polimerización que permitan la introducción y la mezcla adecuada de alimentaciones monoméricas. Las condiciones de reacción, incluyendo el tiempo, la temperatura, la presión y el perfil de residencia, puede ser cualquiera de las conocidas o usadas en la técnica. La agitación o mezcla se puede conseguir usando cualquier medio de agitación o circulación convencional para garantizar el contacto adecuado entre los monómeros y el catalizador.

Después de dicha polimerización convencional para formar el copolímero aleatorio de propileno-etileno, el copolímero aleatorio se puede mezclar con otros componentes de la formulación para preparar una composición formulada, también denominada formulación, que puede ser particularmente útil para aplicaciones de termoformado y moldeo por soplado.

Un posible componente de formulación puede ser un estabilizante térmico. Dicho aditivo ayuda a proteger al copolímero aleatorio de la degradación debido a la exposición a temperaturas excesivas. Ejemplos de los mismos incluyen, pero no están limitados a, tetraquis(3,6-di-ter-butil-4-hidroxihidrocinnato) de pentaeritritol, que está disponible en el mercado en Ciba Specialty Chemicals Corporation con el nombre comercial CIBA™ IRGANOX™ 1010, y tris(2,4-di-ter-butilfenil)fosfito, que está disponible en el mercado en la misma empresa con el nombre comercial CIBA™ IRGAFOS™ 168. Para la estabilidad térmica también se pueden emplear sales de calcio modificadas derivadas de los ácidos esteárico y láctico, y pueden incluir los productos denominados Pationic™ 940 y Pationic™ 1052, disponibles en American Ingredients Company. Además o como alternativa se pueden seleccionar otros estabilizantes térmicos adecuados conocidos o utilizados en la técnica.

De forma deseable se puede emplear el estabilizante térmico, o combinaciones de estabilizantes térmicos, en una formulación con el copolímero aleatorio de la invención en una cantidad de entre 400 ppm y 1500 ppm, de forma más deseable de entre 500 ppm y 1200 ppm, en base al copolímero.

Además en una formulación con el copolímero aleatorio de la invención también se puede incluir un agente que potencie la transparencia. Los agentes que potencian la transparencia pueden mejorar la apariencia estética del

producto formado haciéndolo más transparente, y se pueden seleccionar entre dos subgrupos conocidos como nucleadores y clarificantes. Pueden servir para acelerar los ciclos de producción y funcionan nucleando los cristales poliméricos incrementando la velocidad de formación de los cristales en el copolímero, ambos que pueden dar lugar a una reducción en el tamaño promedio del cristal. Cristales más pequeños pueden producir una menor dispersión de la luz, lo que incrementa la transparencia del copolímero.

Se pueden seleccionar uno o más agentes que potencian la transparencia entre una variedad de materiales adecuados que son conocidos o se usan en la técnica. Entre los clasificados como clarificantes se encuentran los materiales disponibles en el mercado comercializados por Milliken Chemical con el nombre comercial MILLAD™. Uno de esos productos es MILLAD™ 3988, un producto de sorbitol en polvo. Con frecuencia se pueden emplear derivados de dibenciliden sorbitol. Otros ejemplos incluyen IRGACLEAR™ DM-LO de Ciba Specialty Chemicals, y ADK NA-21, un material organofosforado disponible en Amfine Chemical. Los nucleadores pueden incluir ADK Na-11 y ADK Na-21 de Amfine Chemical. Los nucleadores pueden ser sales de ácidos carboxílicos, con mayor frecuencia aromáticos, tales como benzoato de sodio. Se pueden utilizar combinaciones de éstos y/o de otros agentes que mejoran la claridad en la invención, y se pueden seleccionar de manera deseable en parte por su capacidad para disolverse en el copolímero a las temperaturas aplicables.

Cuando se selecciona un clarificante como agente que mejora la transparencia o parte del mismo, su cantidad en la formulación de la invención en una realización se encuentra de forma deseable entre 500 ppm y 3500 ppm, en base al copolímero aleatorio. En otra realización de forma deseable puede estar entre 1500 ppm y 3500 ppm. En otra realización más de forma deseable puede estar entre 1700 ppm y 3500 ppm. Estas cifras en ppm se traducen a un nivel en base a los porcentajes en peso de entre el 0,10 por ciento en peso y el 0,35 por ciento en peso en el copolímero aleatorio.

Cuando se selecciona un nucleador o una parte del mismo como agente que mejora la transparencia, su cantidad en la formulación de la invención en una realización se encuentra de forma deseable entre el 0,0001 y el 1 por ciento en peso. En otra realización su cantidad puede estar entre el 0,01 y el 0,5 por ciento en peso. En otra realización más su cantidad puede ser del 0,01 al 0,3 por ciento en peso, en base al copolímero aleatorio.

Se apreciará que se pueden incluir componentes de formulación adicionales, de forma deseable siempre que ello no altere tanto las características de la formulación como para que deje de ser adecuada para un termoformado o moldeo por soplado eficaces y/o para que no alcance las propiedades notables y deseables reivindicadas en el presente documento. Estos componentes de la formulación pueden incluir, por ejemplo, aditivos para mejorar el procesamiento por extrusión, tales como fluoropolímeros; estabilizantes frente a la luz ultravioleta; oxidantes o antioxidantes; agentes antiestáticos; retardantes de la llama; aceites de procesamiento; agentes de desmoldeo; agentes colorantes que incluyen pigmentos y tintes; cargas; sus combinaciones; y similares.

El agente o combinación de agentes que mejoran la transparencia, y/o el estabilizante o combinación de estabilizantes térmicos, y/o cualquier otro componente seleccionado de la formulación se pueden mezclar con el copolímero aleatorio mediante cualquier protocolo y medio conocido o usado en la técnica. Por ejemplo, en una realización los materiales aditivos se pueden añadir al copolímero aleatorio que puede estar en forma de polvo o pelusa, es decir, en la forma en la que se ha recuperado del reactor de polimerización. La mezcla se puede realizar usando un mezclador Banbury™ o cualquier otro medio o procedimiento conocido o usado de forma convencional para maximizar el contacto entre todos los componentes de la formulación. Ello puede incluir la mezcla en solución, la mezcla física en estado sólido, la mezcla en estado fundido como parte de la granulación, la mezcla por extrusión durante la formación de un artículo acabado, la molienda con rodillos, la extrusión por tornillos, y similares. Cuando se selecciona la mezcla en fase fundida, se puede realizar de forma deseable a una temperatura entre 140 °C y 270 °C. Los expertos en la materia serán conscientes de que se puede ponderar la conveniencia frente a la obtención de una uniformidad deseada de la mezcla.

En algunas realizaciones el copolímero aleatorio puede presentar ciertas propiedades particularmente deseables. Como se ha indicado anteriormente, la turbidez puede ser, de forma deseable, inferior al 40 por ciento, o inferior al 30 por ciento, o incluso inferior al 25 por ciento, para una lámina de 40 milésimas de pulgada (1 mm). La elongación en el límite elástico puede estar entre el 12 y el 15 por ciento. La fluidez en estado fundido puede estar entre 1,0 y 3,5 dg/min, y en algunas realizaciones puede estar entre 2,0 y 3,5 dg/min.

Debido a sus propiedades ventajosas, la formulación final puede ser muy deseable para la preparación de artículos de fabricación de uso final mediante procedimientos que incluyen el termoformado y el moldeo por soplado, y también puede ser útil para la preparación de artículos mediante procedimientos que incluyen el moldeo por inyección, la extrusión de láminas y similares, en lugar de o junto con una operación de termoformado o moldeo por soplado. Usando estos procedimientos se pueden preparar una variedad de tipos de artículos. Estos artículos incluyen, en particular, artículos huecos tales como botellas y jeringas, que normalmente se pueden moldear por soplado, y artículos que se pueden termoformar a partir de láminas. En estas y otras aplicaciones la resistencia al pandeo deseable, como muestran el módulo de flexión, la resistencia en estado fundido, la viscosidad de elongación, y el módulo de flexión que depende de la temperatura de la composición copolimérica permite una producción conveniente de los artículos.

Habiéndose descrito en general los copolímeros de etileno-propileno aleatorios catalizados por metaloceno, y formulaciones que incluyen estos copolímeros, se proporcionan los siguientes ejemplos como realizaciones particulares del material polimérico desvelado, y para demostrar la práctica y algunas de sus ventajas. Se entiende que los ejemplos se proporcionan a modo de ilustración y no se pretende que limiten en ningún modo la memoria descriptiva o las reivindicaciones siguientes. Además se entiende que se pueden introducir modificaciones y alteraciones en los copolímeros aleatorios o en el procedimiento para su preparación o en el artículo preparado a partir de los mismos, tal como, por ejemplo, la selección de los niveles de etileno, la preparación o condiciones de procesamiento, las composiciones catalíticas de metaloceno, los componentes de la formulación, las propiedades del copolímero, o la identificación de los artículos de uso final, no desvelados explícitamente más arriba pero que entran dentro de la descripción general proporcionada, sin apartarse del ámbito de la presente invención.

Ejemplos

Ejemplo 1

Se prepara un copolímero aleatorio de propileno-etileno catalizado por metaloceno usando un $M_2Si(2M-PhInd)_2ZrCl_2$ racémico en 0,7/1 MAO sobre catalizador de sílice P10. El contenido de etileno del copolímero aleatorio es del 0,13 por ciento en peso aproximadamente en base al peso del copolímero en su conjunto. A continuación este copolímero aleatorio se combina con 2550 ppm aproximadamente de clarificante MILLAD™ 3988, un paquete aditivo que incluye IRGANOX™ 1010 y IRGAFOS™ 168, y 500 ppm aproximadamente de un promotor de la extrusión copolimérico etiquetado como VITON FREE FLOW™ (VFF), un fluoropolímero disponible en DuPont-Dow Chemical. Véase la Tabla 1 para información adicional de la formulación. La formulación se somete a ensayo para el índice de fluidez y los solubles en xileno. Se comprueba que tiene un índice de fluidez de 2,1 dg/min aproximadamente, y un contenido de solubles en xileno del 0,3 por ciento en peso aproximadamente del copolímero.

Ejemplo 2

Se prepara un copolímero aleatorio de propileno-etileno catalizado por metaloceno usando los mismos materiales y condiciones de reacción que en el Ejemplo 1, excepto por que el contenido de etileno del copolímero final es del 1,5 por ciento en peso aproximadamente y se usan 2920 ppm aproximadamente de MILLAD™ 3988. Además se incluye un paquete aditivo similar al del Ejemplo 1. Véase Tabla 1 para información adicional de la formulación. El copolímero resultante tiene un índice de fluidez de 3,5 dg/min aproximadamente y un contenido de solubles en xileno del 0,5 por ciento en peso aproximadamente del copolímero.

Ejemplo 3 (comparativo)

Se prepara un homopolímero de polipropileno comparativo usando un catalizador convencional de Ziegler-Natta. Incluye 1900 ppm aproximadamente del clarificante MILLAD™ 3988. Véase Tabla 1 para información adicional de la formulación. Para este homopolímero el índice de fluidez es de 1,8 dg/min aproximadamente y el contenido de solubles en xileno es del 3,7 por ciento en peso aproximadamente del homopolímero.

Ejemplo 4 (comparativo)

Se prepara un copolímero aleatorio de propileno-etileno comparativo usando un catalizador convencional de Ziegler-Natta. Tiene un contenido de etileno del 1,9 por ciento en peso aproximadamente del copolímero, y 2010 ppm aproximadamente del clarificante MILLAD™ 3988. Véase Tabla 1 para información adicional de la formulación. Para este copolímero el índice de fluidez es de 1,7 dg/min aproximadamente y el contenido de solubles en xileno es del 4,2 por ciento en peso aproximadamente del copolímero.

Ejemplo 5 (comparativo)

Se preparan láminas extrudidas usando los polímeros preparados en los Ejemplos 1-4. Cada lámina tiene un espesor de 40 milésimas de pulgada (1 mm). Las láminas se someten a ensayo para la turbidez. Los resultados se muestran en la Tabla 1, que también incluye la información general de la formulación y otros datos relativos a los Ejemplos 1-4 para una comparación visual conveniente.

Tabla 1

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3 (Comparativo - homopolímero)	Ejemplo 4 (Comparativo - copolímero)
Catalizador	Metaloceno	Metaloceno	Ziegler-Natta	Ziegler-Natta
Índice de fluidez, dg/10 min	2,1	3,5	1,8	1,7
etileno, % en peso	0,13	1,50	0,00	1,90
Solubles en xileno, % en peso	0,3	0,5	3,7	4,2
IRGANOX™ 1010, % en peso	0,026	0,034	0,041	0,040

(continuación)

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3 (Comparativo - homopolímero)	Ejemplo 4 (Comparativo - copolímero)
MILLAD™ 3988, % en peso	0,255	0,292	0,189	0,201
IRGAFOS™ 168, % en peso	0,133	0,147	0,122	0,126
Paticnic™ 1052, % en peso	ninguno	0,101	ninguno	0,088
VFF, % en peso	0,032	0,051	ninguno	ninguno
Estearato de calcio, % en peso	ninguno	ninguno	ninguno	0,094
% de turbidez, lámina de 1 mm	35,5	23,5	39,9	26,0

Ejemplo 6 (comparativo)

- 5 Se usan los polímeros preparados en los Ejemplos 1-4 para preparar muestras moldeadas por inyección de espesores variables usando procedimientos de moldeo por inyección convencionales. Las muestras se usan para someter a ensayo las propiedades físicas, cuyos resultados se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3 (Comparativo - homopolímero)	Ejemplo 4 (Comparativo - copolímero)
Módulo de flexión (Acorde 4-8N), MPa	1516	1102	1585	1102
Módulo de tracción, MPa	1378	1171	1378	1102
Resistencia a la tracción en el límite elástico, (psi) MPa	(4900) 33,78	(4300) 29,65	(5100) 35,16	(4300) 29,65
Resistencia a la tracción hasta rotura, (psi) MPa	(3100) 21,37	(2700) 18,61	(3200) 22,06	(3000) 20,68
Elongación en el límite elástico, %	12,3	14,4	14,2	17
Elongación de rotura, %	> 72	> 72	57	> 71
Temperatura de distorsión térmica, °C	88	80	89	75
Temperatura de fusión, 1C	149	140	163	145
Placa de 1/8 pulgada:				
Color L, placa	76,2	76,8	77,2	76,7
Color a, placa	-1,1	-0,7	-1,1	-0,9
Color b, placa	0,8	1,3	0,0	0,4
Índice de amarillez	0,9	2,4	-1,0	0,0

Ejemplo 7

- 10 Se preparan contenedores alimentarios de muestra mediante un procedimiento de termoformado convencional usando el copolímero aleatorio del Ejemplo 1 y el homopolímero de polipropileno del Ejemplo 3. Los contenedores se someten a ensayo para la turbidez de las paredes laterales y la parte inferior a un espesor promedio de 40 milésimas de pulgada (1 mm) aproximadamente, con los resultados que se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3

	Ejemplo 1	Ejemplo 3 (Comparativo - homopolímero)
Turbidez, pared lateral, %	15	31
Turbidez, parte inferior, %	32	44
Masa, gramos	28	31

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de preparación de un copolímero aleatorio de propileno-etileno para termoformación o moldeo por soplado que comprende:
- 5 - la puesta en contacto de monómeros de propileno y etileno y un catalizador de metaloceno en condiciones de reacción de polimerización para obtener un copolímero,
- en el que el copolímero se prepara a partir de un monómero de propileno y, incorporado junto con él, entre el 0,1 y el 1,5 por ciento en peso de etileno en base al copolímero total y en el que el catalizador de metaloceno comprende un componente catalítico de metaloceno, un componente activador/cocatalítico de alquil alumoxano, y un soporte de sílice particulado; con al menos la mitad del activador/cocatalizador dispuesto dentro del volumen de poro interno de
- 10 la sílice y el metaloceno soportado de forma reactiva sobre las partículas de sílice impregnadas con activador/cocatalizador, lo cual permite formar adecuadamente un copolímero aleatorio de propileno-etileno, que tiene un contenido de etileno de entre el 0,1 y el 1,5 por ciento en peso en base al copolímero,
- el copolímero que tiene un módulo de flexión de al menos aproximadamente 1100 MPa,
- 15 una turbidez inferior al 40 por ciento para una lámina de 1 mm de espesor,
- un índice de fluidez de entre 1,0 dg/min y 3,0 dg/min, y
- un contenido de solubles en xileno de entre el 0,2 por ciento en peso y el 1,5 por ciento en peso en base al copolímero.
2. El procedimiento de la reivindicación 1 en el que el contenido de etileno del copolímero se encuentra entre 0,5 y el 1,5 por ciento en peso en base al copolímero.
- 20 3. El procedimiento de la reivindicación 1 en el que el copolímero tiene una elongación en el límite elástico de entre el 12 y el 15 por ciento.
4. El procedimiento de la reivindicación 1 que además comprende la mezcla del copolímero aleatorio de propileno-etileno con uno o más aditivos seleccionados del grupo que consiste en agentes nucleadores y clarificantes que mejoran la claridad; estabilizantes térmicos; adyuvantes de procesamiento por extrusión; estabilizantes frente a la
- 25 luz ultravioleta; oxidantes o antioxidantes; agentes antiestáticos; retardantes de la llama; aceites de procesamiento; agentes de desmoldeo; agentes colorantes que incluyen pigmentos y tintes; cargas; y sus combinaciones.
5. El procedimiento de la reivindicación 4 en el que el agente que mejora la transparencia se selecciona del grupo que consiste en clarificantes y nucleadores.
6. El procedimiento de la reivindicación 5 en el que el clarificante se encuentra en una cantidad de entre el 0,05 y el
- 30 0,35 por ciento en peso en base al copolímero.
7. El procedimiento de la reivindicación 5 en el que el nucleador se encuentra en una cantidad de entre el 0,0001 y el 1 por ciento en peso en base al copolímero.
8. El procedimiento de la reivindicación 4 en el que el estabilizante térmico se encuentra en una cantidad de entre 400 y 1500 ppm en base al copolímero.
- 35 9. El procedimiento de la reivindicación 1 que además comprende la conformación del copolímero para dar un artículo.
10. El procedimiento de la reivindicación 9 en el que el artículo es un artículo termoformado o moldeado por soplado.