



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: 2 671 411

61 Int. Cl.:

C08F 210/02 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: 22.03.2013 PCT/US2013/033506

(87) Fecha y número de publicación internacional: 26.09.2013 WO13142793

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 22.03.2013 E 13716102 (2)

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 21.03.2018 EP 2828304

(54) Título: Copolímeros de etileno con una nueva distribución de composición y procesos para fabricarlos

(30) Prioridad:

23.03.2012 US 201213429013

Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: **06.06.2018**

(73) Titular/es:

FORMOSA PLASTICS CORPORATION, U.S.A. (100.0%)
9 Peach Tree Hill Road
Livingston, NJ 07039, US

(72) Inventor/es:

LU, HONGLAN y XU, GUANGXUE

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

DESCRIPCIÓN

Copolímeros de etileno con una nueva distribución de composición y procesos para fabricarlos

5 Antecedentes de la invención

Campo de la invención

35

40

45

50

65

La presente invención se refiere a copolímeros de etileno y alfa-olefina catalizados por Ziegler-Natta (ZN) que tienen densidades de aproximadamente 0,870 g/cc o superiores, a procesos para fabricarlos, y artículos hechos de esta nueva composición.

Descripción de la técnica relacionada

Se conocen varios tipos de polietileno en la técnica. El polietileno de baja densidad (LDPE) generalmente se prepara a alta presión usando iniciadores de radicales libres y normalmente tiene una densidad en el intervalo de 0,9100-0,9400 g/cc. El polietileno de alta densidad (HDPE) habitualmente tiene una densidad en el intervalo de 0,9400 a 0,9600 g/cc, que se prepara con catalizadores de tipo Ziegler-Natta o catalizadores de tipo de un solo sitio (como catalizadores de metaloceno) a presiones bajas o moderadas. El HDPE generalmente se polimeriza sin comonómeros, o como alternativa con una pequeña cantidad de comonómeros con menos ramificaciones de cadena corta (SCB) que el LLDPE. El polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) generalmente se prepara de la misma manera que el HDPE, excepto por que incorpora una cantidad relativamente mayor de comonómeros de alfa-olefina. A modo de ejemplo, se usan comonómeros tales como 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno para incorporar suficiente SCB en los polímeros por lo demás lineales para reducir la densidad de los polímeros resultantes a la del rango del LDPE.

Los copolímeros de polietileno catalizados por Ziegler-Natta convencionales como el LLDPE tienen una distribución de pesos moleculares relativamente amplia y una distribución de comonómeros relativamente amplia en la que los comonómeros se incorporan predominantemente a moléculas de polímero de bajo peso molecular o cadenas cortas de polietileno mientras que las largas cadenas de polietileno o las moléculas de polímero de alto peso molecular no contienen una cantidad significativa de comonómeros. En otras palabras, los copolímeros de etileno catalizados por Ziegler-Natta convencionales exhiben una distribución heterogénea de SCB entre las cadenas de polímero de diferente peso molecular. Esta falta de homogeneidad composicional está asociada a varias desventajas que incluyen problemas "organolépticos" causados por el material de bajo peso molecular y resistencias al impacto por debajo de lo óptimo que se cree que son causadas por la cristalinidad de la fracción de homopolímero.

Los catalizadores de un solo sitio normalmente producen resinas con una distribución de composición estrecha en la que los comonómeros se distribuyen de forma sustancialmente uniforme entre las cadenas de polímero de diferente peso molecular. Como resultado, se sabe que tanto la distribución de las ramificaciones de cadena corta como la distribución de las cadenas poliméricas de los copolímeros catalizados en un solo sitio son homogéneas.

Es bien sabido que la distribución de la composición afecta las propiedades de los copolímeros. Por ejemplo, el contenido extraíble, la resistencia a la rotura, el impacto del dardo, la resistencia al sellado térmico y la resistencia al agrietamiento por tensión ambiental (ESCR) pueden verse afectados por la distribución de la composición. El LLDPE catalizado por Ziegler-Natta convencional que presenta una amplia distribución de composición y una amplia distribución de pesos moleculares es conocido por tener una buena procesabilidad medida por las presiones del extrusor y la carga del motor. En aplicaciones de película, el LLDPE catalizado por Ziegler-Natta convencional (LLDPE de ZN) exhibe buenas propiedades físicas en relación con la resistencia a la tracción y a la rotura, pero muestra una baja resistencia al impacto de la caída del dardo. El LLDPE catalizado en un solo sitio (mLLDPE), que tiene una distribución de composición estrecha y una distribución de pesos moleculares estrecha, es conocido por producir películas duras con un alto impacto del dardo y propiedades de punción. Pero el LLDPE catalizado en un solo sitio exhibe una procesabilidad adversa y propiedades de tracción de película débiles (por ejemplo, resistencia a la rotura MD).

Como tal, es muy deseable obtener resinas de polietileno que exhiban una procesabilidad de tipo LLDPE de ZN y una resistencia a la rotura que sea mayor o equivalente al LLDPE de ZN, y una resistencia al impacto del dardo que sea comparable o mejor que la del mLLDPE. Teóricamente, es posible mejorar la tenacidad de las películas (por ejemplo, resistencia a la tracción MD) aumentando la cantidad de orientación en la dirección de la máquina durante la fabricación de la película. Sin embargo, el conocimiento convencional en la técnica de películas de polietileno sugiere que al aumentar la orientación de la dirección de la máquina (MD) en las películas durante la fabricación, otras propiedades físicas, tales como la resistencia a la rotura MD, disminuirán significativamente.

Se conocían ciertas ventajas en la técnica anterior con respecto al LLDPE de ZN de súper-hexeno para mejorar las propiedades de tenacidad tales como el impacto del dardo mientras se mantiene la resistencia a la rotura MD del LLDPE de ZN convencional. La distribución del peso molecular del LLDPE de súper-hexeno es más estrecha que la de los polímeros de ZN convencionales, pero la distribución de la composición todavía se parece a la del LLDPE de

ZN convencional. Como resultado, la resistencia al impacto del dardo sigue siendo notablemente menor que la del LLDPE basado en catalizador de un solo sitio.

Por lo tanto, existe una necesidad de una nueva composición del LLDPE que muestre un equilibrio de buena procesabilidad y propiedades físicas deseables. Se encontró que las resinas de la presente invención cumplen estos requisitos, exhiben una resistencia a la rotura MD que es más alta que la del LLDPE de ZN de súper-hexeno y una resistencia al impacto del dardo que es comparable o mejor que la del LLDPE.

Sumario de la invención

10

15

20

25

30

35

40

45

50

Se proporciona un copolímero de etileno catalizado por Ziegler-Natta que tiene una nueva distribución de composición con propiedades físicas superiores. Las resinas de la presente invención exhiben una estructura molecular distintiva que abarca todos los atributos deseables tanto de copolímeros catalizados por ZN como de copolímeros catalizados en un solo sitio. En una realización de la presente invención, las resinas de la presente invención exhiben una estructura molecular distintiva en la que se incorporan comonómeros en las moléculas de polímero de alto peso molecular y se distribuyen uniformemente entre las cadenas de polietileno completas con ausencia sustancial de moléculas de polímero de bajo peso molecular. Las resinas de la presente invención exhiben una distribución de composición global que es comparable a los polímeros catalizados en un solo sitio típicos, con un comportamiento de fusión distintivo que difiere sustancialmente del comportamiento del catalizador de un solo sitio. Las resinas que tienen una nueva distribución de composición de esta invención exhiben un punto de fusión de aproximadamente 125 °C en el intervalo de densidad de 0,9140 a 0,9250 g/cc, que es sustancialmente mayor a densidad comparable y más estrecha para un intervalo dado que las de copolímeros catalizados en un solo sitio, respectivamente. Las resinas de la presente invención tienen una distribución de pesos moleculares controlada que es más estrecha que los copolímeros de ZN convencionales pero más amplias que los copolímeros catalizados en un solo sitio. Las resinas de la presente invención se caracterizan por un análisis de secuencia de la estructura de la cadena lateral con experimentación de RMN 13C, por una distribución de ramificación de cadena corta a través de la distribución de pesos moleculares con acoplamiento de GPC de alta temperatura con detector FTIR, por un peso molecular y un análisis del contenido de comonómero de cada fracción obtenida de los experimentos de Fraccionamiento por elución con aumento de temperatura (TREF) con GPC y FTIR o RMN 13C, por una distribución de pesos moleculares (Mw/Mn) en GPC, por una cristalinidad del polímero y un análisis del punto de fusión con DSC, y por un análisis de las propiedades físicas de película en líneas de película soplada.

Un proceso para producir este nuevo copolímero puede incluir polimerizar etileno y al menos una alfa-olefina poniendo en contacto el etileno y al menos una alfa-olefina con un catalizador tipo Ziegler-Natta en un reactor de fase gaseosa a una presión del reactor de entre 0,5 y 70 bar (50 y 7000 kPa) y una temperatura del reactor de entre 20 °C y 150 °C para formar un copolímero de etileno y alfa-olefina. El copolímero de etileno y alfa-olefina resultante tiene una densidad de 0,870 g/cc o superior, una relación de índice de fluidez (I₂₁/I₂) entre 10 y 40, una distribución del peso molecular (Mw/Mn) de 2,5-8,0 y una relación (Mz/Mw) de peso molecular promedio z (Mz) a peso molecular promedio en peso (Mw) superior a 2,5, y una nueva distribución de ramificación de cadena corta.

También se describen películas de polietileno que tienen propiedades físicas superiores y métodos para fabricarlas. Las resinas fabricadas de acuerdo con esta invención que se fabrican en películas u hojas por medio de diversos procesos de conversión, que incluyen pero no se limitan a procesos de película soplada y película fundida, tienen la capacidad de procesamiento, rigidez y resistencia a la rotura de los copolímeros convencionales combinados con el impacto del dardo y resistencia de tenacidad de copolímeros catalizados en un solo sitio.

Las resinas que tienen una nueva distribución de composición de esta invención muestran una correlación única entre la densidad del polímero y el punto de fusión del polímero. Se encontró que esta correlación era sustancialmente más nivelada que la de los copolímeros catalizados en un solo sitio. Dicho perfil de punto de fusión único haría que los productos de esta distribución de composición novedosa soportaran más alteraciones del reactor y proporcionaran una operación más estable en un reactor de fase gaseosa. Las resinas de la presente invención exhiben un intervalo de punto de fusión de aproximadamente 124 °C a aproximadamente 126 °C para el polímero LLDPE, que es sustancialmente mayor que el de los copolímeros catalizados en un solo sitio de densidad comparable.

Breve descripción del dibujo

La FIG. 1 presenta la nueva distribución de ramificación de cadena corta (SCBD) de la Muestra 1 y la del LLDPE de ZN de súper-hexeno comercial.

La FIG. 2 presenta la nueva distribución de ramificación de cadena corta (SCBD) de la Muestra 1 y la de mLLDPE comercial.

La FIG. 3 presenta la nueva distribución de ramificación de cadena lateral corta (SCBD) de la Muestra 1 y la del LLDPE de ZN convencional.

La FIG. 4 presenta las fracciones solubles en TREF sobre el peso molecular promedio en peso (Mw) del LLDPE de esta invención a la de mLLDPE.

3

55

•

60

La FIG. 5 compara el punto de fusión sobre la densidad de la presente invención con el del LLNPE de ZN convencional, LLDPE de ZN de súper-hexeno y mLLDPE.

Descripción detallada

5

10

La presente invención se refiere a copolímeros de etileno y alfa-olefina catalizados por Ziegler-Natta con una nueva distribución de composición que combina sustancialmente los atributos deseables de copolímeros catalizados por ZN y copolímeros catalizados en un solo sitio. Las resinas de la presente invención exhiben una distribución de la composición que es comparable a los copolímeros catalizados en un solo sitio pero acompañados con un comportamiento de fusión distintivo que difiere sustancialmente del de los copolímeros catalizados en un solo sitio. Las resinas de la presente invención tienen una distribución de pesos moleculares controlada que es más estrecha que los copolímeros de ZN convencionales pero más amplia que los copolímeros catalizados en un solo sitio. Por consiguiente, la presente invención proporciona un copolímero de etileno y alfa-olefina catalizado por Ziegler-Natta, que comprende:

15

una densidad de 0,870 g/cc a 0,958 g/cc; una relación de índice de fluidez de 10 a 40; y un índice de polidispersidad (Mw/Mn) de entre 2,5 y 8,0;

20

25

30

en el que el copolímero muestra una distribución de fracción del Fraccionamiento de elución con aumento de la temperatura (TREF) más amplia y más uniformemente distribuida que un copolímero de densidad comparable producido usando un catalizador de un solo sitio.

El polietileno de Ziegler-Natta de la invención tiene una densidad de aproximadamente 0,870 g/cc o superior con una distribución equilibrada de la composición así como propiedades físicas superiores. Los copolímeros de etileno y alfa-olefina exhiben un equilibrio deseable de procesabilidad y propiedades físicas. Las resinas de la presente invención exhiben una resistencia a la rotura que es más alta que los copolímeros de ZN y una resistencia al impacto del dardo que es comparable o mejor que los copolímeros catalizados en un solo sitio.

Las resinas de la presente invención exhiben una correlación única entre la densidad del polímero y el punto de fusión del polímero que está sustancialmente más nivelado que el del catalizador de un solo sitio. Dicho perfil único haría que los productos de esta nueva composición resistieran más alteraciones del reactor y proporcionaran una operación más estable en un reactor de fase gaseosa. Las resinas de la presente invención exhiben un intervalo de punto de fusión de aproximadamente 124 °C a aproximadamente 126 °C para polímeros de LLDPE, que es sustancialmente mayor que el del mLLDPE de densidad comparable.

35

40

45

50

55

60

65

Las resinas de la presente invención tienen una distribución de pesos moleculares, un peso molecular promedio en peso a peso molecular promedio en número (Mw/Mn) de más de 2,5 a aproximadamente 8,0, particularmente de más de 2,5 a aproximadamente 4,5, más preferiblemente entre aproximadamente 3,0 y aproximadamente 4,0, y lo más preferiblemente entre aproximadamente 3,8. Los polímeros tienen una relación (Mz/Mw) de peso molecular medio z (Mz) a peso molecular promedio en peso superior a 2,5. Esta relación preferiblemente se encuentra entre aproximadamente 2,5 y aproximadamente 3,8, más preferiblemente entre aproximadamente 2,5 y aproximadamente 2,5 y aproximadamente 3,0.

Distribución de la composición y propiedades de la película

La distribución de la composición de un copolímero de alfa-olefina y etileno se refiere a la distribución de comonómeros entre las moléculas (distribución de ramificaciones de cadena corta) que comprenden los polímeros de polietileno. Los catalizadores convencionales de Ziegler-Natta y catalizadores basados en cromo, debido a la naturaleza de sus múltiples sitios activos, normalmente producen resinas que tienen tanto una distribución de amplio peso molecular como una distribución de composición amplia. Estas resinas de distribución de composición amplia basadas en Ziegler-Natta y cromo convencionales adicionalmente se caracterizan por comonómeros incorporados predominantemente en cadenas de bajo peso molecular. Por lo tanto, las resinas fabricadas con catalizadores de tipo Ziegler-Natta convencionales tienen buena procesabilidad, una alta rigidez y resistencia a la rotura, pero propiedades de tenacidad de película débiles (por ejemplo, propiedades de impacto y punción del dardo). Se describen ejemplos en las patentes de EE.UU. n.º 4.438.238; 4.612.300; 6.172.173. 6.713.189; y 6.355.359.

Ciertos catalizadores de un solo sitio son capaces de producir resinas con una distribución de composición estrecha en la que el contenido de comonómero es sustancialmente uniforme entre las cadenas de polímero de diferente peso molecular. Estas resinas de distribución de composición estrecha basadas en sitio único se caracterizan además por una distribución de pesos moleculares muy estrecha. Tanto la distribución de ramificaciones de cadena corta como la distribución de cadenas poliméricas son homogéneas debido al hecho de que los comonómeros se distribuyen uniformemente entre polímeros de diferente peso molecular. Se sabe que estos mLLDPE, que tienen una distribución de composición estrecha y una distribución de pesos moleculares estrecha, producen películas duras con unas altas propiedades de impacto y punción del dardo pero una procesabilidad "mala", una baja rigidez y una baja resistencia a la rotura. Se describen ejemplos en las patentes de EE.UU. n.º 4.937.299; 4.935.474; y WO

90/03414.

10

15

En este documento se describe una nueva distribución de composición y un proceso para fabricarla. Las resinas de la presente invención exhiben, además de una buena procesabilidad, un equilibrio superior de propiedades físicas tales como rigidez y resistencia a la rotura de copolímeros de ZN acoplados con el impacto del dardo y otra resistencia a la tenacidad de copolímeros catalizados en un solo sitio.

Más específicamente, las resinas de la presente invención exhiben una estructura molecular distintiva en la que se incorporan comonómeros en las moléculas de polímero de alto peso molecular y se distribuyen uniformemente entre las cadenas de polietileno completas con ausencia sustancial de moléculas de polímero de bajo peso molecular. Los de la presente invención exhiben una distribución de composición que es comparable a copolímeros catalizados en un solo sitio pero con un comportamiento de fusión distintivo que difiere sustancialmente del catalizador de un solo sitio. Las resinas de la presente invención exhiben un punto de fusión de aproximadamente 125 °C en el intervalo de densidad de 0,9140 a 0,9250 g/cc, que es sustancialmente mayor a densidad comparable y más estrecha para un intervalo dado que los de mLLDPE. Las resinas de la presente invención tienen una distribución de pesos moleculares controlada que es más estrecha que los copolímeros catalizados con ZN convencionales pero más amplia que los copolímeros catalizados en un solo sitio.

La distribución de las ramificaciones de cadena corta se puede medir, por ejemplo, usando Fraccionamiento de elución con aumento de la temperatura (TREF) en conexión con un detector de dispersión de luz (LS) en GPC para 20 determinar el peso molecular promedio en peso de las moléculas eluidas del TREF. La combinación de TREF y GPC-LS y FTIR proporciona información sobre la amplitud de la distribución de la composición y si el contenido de comonómero aumenta, disminuye o es uniforme a través de las cadenas de diferentes pesos moleculares. Las resinas de la presente invención tienen una distribución de ramificación de cadena corta "equilibrada" como se muestra en la figura 1, figura 2 y figura 3, que son comparables con el mLLDPE pero difieren del LLDPE de ZN de súper-hexeno así como del LLDPE de ZN convencional. Sin embargo, como se muestra en la figura 4, las resinas de 25 la presente invención exhiben una distribución de fraccionamiento de TREF que es notablemente diferente de la del mLLDPE. Las resinas de la presente invención muestran una distribución de fraccionamiento de TREF más amplia y más uniformemente distribuida que la de los catalizadores de un solo sitio. Pero a diferencia del LLDPE convencional, el peso molecular (Mw) de cada fracción soluble de TREF de esta invención se encontró comparable 30 entre sí y con una ausencia sustancial de moléculas de polímero de bajo peso molecular. Como se muestra en la Fig. 5, las resinas de la presente invención exhiben una correlación única entre la densidad del polímero y el punto de fusión del polímero que es comparable al LLDPE convencional pero sustancialmente más nivelado que el del mLLDPE.

En la presente memoria se describen películas de polietileno que tienen un equilibrio superior de propiedades físicas y un método para fabricarlas. Las resinas de la presente invención que se fabrican en películas u hojas por medio de diversos procesos de conversión que incluyen, pero no se limitan a, procesos de película soplada y película fundida, tienen la capacidad de procesamiento, rigidez y resistencia a la rotura de los copolímeros catalizados por ZN convencionales combinados con el impacto al dardo y la resistencia a la tenacidad de copolímeros catalizados en un solo sitio.

Componentes catalíticos y sistemas catalíticos

El catalizador como se describe en este documento es un catalizador de Ziegler-Natta avanzado que se modificó con ligandos de catalizador no de un solo sitio y/o donador interno con una base de Lewis fuerte tal como compuestos aromáticos que contienen un átomo de nitrógeno. Se describen ejemplos en las patentes de EE.UU. n.º 6.992.034 y 7.618.913.

El siguiente proceso se puede realizar *in situ* para formar un precursor de catalizador. El proceso incluye combinar magnesio metálico; un compuesto que tiene la fórmula R¹mSi(OR²)n, en el que R¹ y R² son hidrocarbilo C₁-C₂0, m = 0-3, n = 1-4, y m + n = 4, y en el que cada R¹ y cada R² pueden ser iguales o diferentes; un compuesto que tiene la fórmula R³xSiXy, en el que R³ es hidrocarbilo C₁-C₂0, X es halógeno, x = 0-3, y = 1-4, y x + y = 4, y en el que cada X y cada R³ pueden ser iguales o diferentes; un compuesto que tiene la fórmula MX₄, en el que M es un metal de transición temprano tal como Ti, Zr o V; un compuesto que tiene la fórmula M(OR⁴)aX₄-a, en el que M es un metal de transición temprano tal como Ti, Zr, V, en el que R⁴ es hidrocarbilo C₁-C₂0, X es halógeno y 0 < a < 4; un compuesto aromático sustituido que contiene nitrógeno tal como 2,6-dimetilpiridina; y un haluro de alquilo o un compuesto de haluro aromático que tiene la fórmula R⁵X.

Como realización ilustrativa, se representa un proceso de formación de un precursor del catalizador con la siguiente ecuación química:

La temperatura de reacción inicial normalmente es de aproximadamente 20 a aproximadamente 200 °C y el tiempo de reacción es de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 20 horas. Más preferiblemente, la temperatura de reacción inicial es de aproximadamente 75 a aproximadamente 90 °C y el tiempo de reacción es de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 1 hora. Entonces, la temperatura de reacción normalmente es de aproximadamente 20 a aproximadamente 150 °C y el tiempo de reacción normalmente es de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 20 horas; más preferiblemente, la temperatura es de aproximadamente 75 a aproximadamente 85 °C y el tiempo de reacción es de aproximadamente 2 a aproximadamente 4 horas. Otra realización del proceso puede tener un tiempo de reacción de aproximadamente 3 horas a aproximadamente 6 horas a aproximadamente 80 °C.

10

15

20

25

En una realización, la relación molar del compuesto R3xSiXy a MX4 normalmente es de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10, y preferiblemente es de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 2,5. La relación molar de R¹_mSi(OR²)_n a Mg normalmente es de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 10, y preferiblemente es de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 2,5. La relación molar de tetraalcoxisilano a Mg normalmente es de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 10, y preferiblemente es de aproximadamente 0,05 a aproximadamente

En una realización, la relación de compuestos de metal de transición a Mg normalmente es de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 1, y preferiblemente es de aproximadamente 0,02 a aproximadamente 0,5. La relación molar de compuesto de metal de transición (tal como 2,6-dimetilpiridina) normalmente es de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5, preferiblemente de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 1,5, y más preferiblemente de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 1,0.

Los disolventes utilizados en el proceso incluyen hidrocarburos alifáticos tales como hexano, heptano, octano o decano; hidrocarburos aromáticos tales como tolueno o xileno; hidrocarburos alicíclicos tales como ciclohexano, metilciclohexano o decalina; y éteres tales como dietil éter, diisopropil éter, di-n-butil éter, di-iso-butil éter, diisoamil éter, dialil éter, tetrahidrofurano (THF) o anisol. Los disolventes particularmente preferidos son dibutil-éter, diisoamiléter, hexano, heptano, tolueno y xileno, usados solos o como disolventes mixtos, dependiendo de la reacción específica.

30

35

Se puede usar cualquier forma de metal de magnesio en el proceso, pero una fuente de magnesio preferida es un magnesio metálico finamente dividido como polvo de magnesio. El magnesio se calienta en nitrógeno antes de su uso para obtener una reacción rápida. Se puede usar una pequeña cantidad de yodo, alcohol alguílico y/o haluro de alquilo para iniciar o facilitar la reacción entre el magnesio y el haluro de alquilo/aromático. También se puede emplear un compuesto de organomagnesio en lugar de magnesio metálico, que tiene la fórmula empírica RMgX y/o RMgR', en el que R y R' son los mismos o diferentes grupos alquilo C₂-C₁₂, preferiblemente grupos alquilo C₄-C₁₀, más preferiblemente grupos alquilo C₄-C₈, y lo más preferiblemente tanto R como R' son grupos butilo, y X es halógeno.

Los compuestos de alcoxisilano ejemplares tienen una fórmula de R¹_mSi(OR²)_n. Ejemplos de compuestos de 40 alcoxisilano preferidos incluyen: tetrametoxisilano, tetraetoxisilano, tetrabutoxisilano, tetraisobutoxisilano, tetrafenoxisilano, tetra (p-metilfenoxi) silano, tetrabenciloxisilano, metil-trimetoxisilano, metiltrietoxisilano, metiltributoxisilano, metiltrifenoxisilano, metiltrifenoxisilano, etiltrietoxisilano, etiltriisobutoxisilano, etiltriisobutoxi butiltrimetoxisilano, butiltrietoxisilano, butiltrietoxisilano, butiltrifenoxisilano, isobutiltriisobutoxisilano, 45 trietiloxisilano, alil-trimetoxisilano, feniltrimetoxisilano, feniltrietoxisilano, bencil-trifenoxisilano, metil-trialiloxisilano, dimetildimetoxisilano, dimetil-dietoxisilano, dimetil-diisopropiloxisilano, dimetildibutoxisilano, dimetildibutoxi dimetildifenoxi-silano, dietildietoxisilano, dietil-diisobutoxisilano, dietildifenoxisilano, dibutil-diisopropiloxisilano, dibutildibutildifenoxisilano, dibutoxisilano, diisobutildietoxisilano, di-isobutil-diisobutoxisilano, difenildimetoxisilano, divinil-difenoxisilano, difenildietoxisilano, difenil-dibutoxisilano, dibencildietoxisilano, dialildipropoxisilano, 50 difenildialiloxisilano, metilfenildimetoxisilano, clorofenildietoxisilano, polimetilhidrosiloxano, polifenilhidrosiloxano y combinaciones de los mismos.

El silano sustituido con halógeno tiene la fórmula R3xSiXv, en el que R1 es hidrocarbilo C1-C20 o hidrocarbilo 55

60

65

sustituido, X es halógeno, x es 0-3, y es 1-4, y x + y = 4. Se puede emplear más de un grupo hidrocarbilo en el silano sustituido con halógeno, y se puede emplear más de un halógeno en el silano sustituido con halógeno. Los compuestos de silano sustituidos con halógeno preferidos incluyen: tetracloruro de silicio, tetrabromosilano, tetrafluorosilano, tetraclorosilano, alilciclorosilano, aliltriclorosilano, benciltriclorosilano, bis (diclorosilil) metano, 2bromoetiltriclorosilano, t-butil-diclorosilano, t-butiltriclorosilano, 2-(carbometoxi) etiltriclorosilano, 2-cloroetilmetildiclorosilano, 2-cloroetiltriclorosilano, 1-cloroetiltriclorosilano, clorometil-metil-diclorosilano, ((clorometil) feniletil) triclorosilano, clorometiltriclorosilano, 2-cianoetilmetildiclorosilano, ciclohexil-triclorosilano, ciclopentiltriclorosilano, ciclotetrametilendiclorosilano, ciclotrimetilendiclorosilano, decilmetildiclorosilano, dibenciloxidiclorosilano, 1,5diclorohexametiltrisiloxano. (diclorometil) triclorosilano, diclorosilano. 1.3-dicloro-tetrametildisiloxano. dietoxidiclorosilano, etilmetil-diclorosilano, etiltriclorosilano, heptiltriclorosilano, hexaclorodisilano, hexaclorodisiloxano, isobutiltriclorosilano, metiltriclorosilano, octiltriclorosilano, pentiltriclorosilano, propiltriclorosilano y triclorometiltriclorosilano.

Los compuestos de metal de transición halogenados tienen las fórmulas químicas MX₄ y M(OR⁴)₄, en el que R⁴ normalmente es un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, y X es un átomo de halógeno. El compuesto puede contener un metal de transición M de los metales de transición del Grupo 4 o 5 identificados por la tabla periódica de los elementos. M se selecciona preferiblemente de Ti, Zr y Hf. Se pueden emplear mezclas de compuestos de metales de transición del Grupo 4 y 5, preferiblemente de titanio y vanadio, para controlar el peso molecular y la distribución del peso molecular de los polímeros producidos. De estos compuestos, se prefieren los compuestos de Ti (por ejemplo, TiX₄ y Ti(OR)₄). El compuesto de metal de transición empleado en la presente invención preferiblemente es un haluro, hidrocarbilóxido o haluro/hidrocarbilóxido mixto de titanio, zirconio, hafnio, vanadio.

10

15

20

30

35

40

45

50

55

Los grupos R preferidos en la fórmula M(OR⁴)₄ incluyen grupos alquilo tales como grupos metilo, etilo, propilo, i-propilo, butilo, i-butilo, amilo, i-amilo, hexilo, heptilo, octilo, decilo y dodecilo; grupos arilo tales como grupos fenilo, cresilo, xililo y naftilo; grupos cicloalquilo tales como grupos ciclohexilo y ciclopentilo; grupos alquenilo tales como un grupo alilo; y grupos aralquilo tales como un grupo bencilo. Entre estos, los grupos alquilo que tienen de 2 a 18 átomos de carbono y los grupos arilo que tienen de 6 a 18 átomos de carbono son particularmente adecuados, y son particularmente adecuados los grupos alquilo de cadena lineal que tienen de 2 a 18 átomos de carbono.

Los compuestos de Ti(OR⁴)₄ preferidos incluyen: tetra-n-butoxititanio, tetra-isobutoxititanio, tetra-sec-butoxititanio, tetra-terc-butoxititanio, tetra-n-pentiloxititanio, tetraciclopentiloxititanio, tetra-n-hexiloxititanio, tetra-ceciloxititanio, tetra-n-heptiloxititanio, tetra-n-octiloxi-titanio, tetra-2-etilhexiloxititanio, tetraniletoxiantianio, tetradeciloxititanio, tetraisoborniloxititanio, tetra-oleiloxititanio, tetra-dilloxititanio, tetra-deciloxititanio, tetra-fenoxititanio, tetra-o-metilfenoxititanio, tetra-1-naftiloxititanio, tetra-2-naftiloxititanio y mezclas de los mismos.

Ejemplos de compuestos aromáticos preferidos que contienen nitrógeno son donadores de electrones con una base de Lewis fuerte, seleccionados entre compuestos basados en nitrógeno tales como 2,6-dimetilpiridina.

El compuesto de nitrógeno de anillo aromático sustituido se emplea preferiblemente en cantidades suficientes para tener una relación molar de compuesto de nitrógeno de anillo aromático sustituido a compuesto de metal de transición (como se añade en la etapa de procesamiento anterior) normalmente de aproximadamente 0,010:1 a aproximadamente 50:1, preferiblemente de aproximadamente 0,02:1 a aproximadamente 10:1, y más preferiblemente de aproximadamente 0,1:1 a aproximadamente 5:1. Aunque las condiciones generalmente no son críticas, un proceso aceptable es calentar a aproximadamente 80 °C durante aproximadamente 30 minutos a aproximadamente 100 minutos, preferiblemente aproximadamente 60 minutos, hasta que se obtenga la temperatura deseada para producir el tercer complejo de reacción C, que generalmente es amarillo/marrón oscuro. El tercer complejo de reacción C se usa preferiblemente para los siguientes pasos *in situ* sin más separación o caracterización.

Los compuestos de nitrógeno de anillo aromático sustituido preferidos incluyen compuestos de dipiridilo, pirimidina, pirazina y terpiridina sustituidos, tales como: 2,2'-dipiridilo, 6,6'-dimetil-2,2'-dipiridilo, 2,2'-diquinolilo, 4-(p-tolil)-2,2':6',2"-terpiridina, 2,6-dimetilpiridina, 2,6-diisopropilpiridina, 2,6-di-terc-butilpiridina, 2,4,6-trimetilsililpiridina, 2,6-dimetoxipiridina, 2,6-bis (clorometil)-piridina, 2,6-dimetipirazina, 2,3,5-trimetilpirazina, 2,4,6-trimetil-s-triazina, 2,3,5-terrametilpirazina, pirimidina, pirazina, pentafluoropiridina, pentacloropiridina, 2,4,6-trimetilpirimidina, 3-metilpiridazina, 2,6-dimetilpiridazina, ácido 2,6-piridincarboxílico, 2,6-piridindiacetato, dicloruro de 2,6-piridincarbonilo, 2,6-piridincarboxaldehído, 2,6-piridindicarboxamida, 2,6-piridindimetanol, 2,6-piridindietano, 2,6-diacetilpiridina, 2,6-bis (clorometil) piridina, 2,6-bis (bromometil) piridina, 2,6-piridincarbonitrilo, y mezclas de los mismos.

El haluro de alquilo o aromático tiene preferiblemente la fórmula R⁵X, en el que R⁵ es un grupo alquilo que contiene de 3 a 20 átomos de carbono o un grupo aromático que contiene de 6 a 18 átomos de carbono, y X es preferiblemente cloro o bromo. Los haluros de alquilo y aromáticos preferidos incluyen: cloruro de n-propilo, bromuro de propilo, cloruro de isopropilo, bromuro de isopropilo, cloruro de n-butilo, bromuro de n-butilo, cloruro de butilo, bromuro de sec-butilo, cloruro de terc-butilo, bromuro de iso-amilo, cloruro de n-hexilo, bromuro de n-hexilo, cloruro de n-octilo, cloruro de n-octilo, cloruro de 2-etilhexilo, cloruro de n-butilo, bromuro de 2-etilhexilo, cloruro de n-octilo, cloruro de 2-etilhexilo, cloruro de n-octilo, cloruro de n-octilo, cloruro de 2-etilhexilo, cloruro de n-octilo, cloruro de n-octilo, cloruro de 2-etilhexilo, cloruro de 2-etilhexilo, cloruro de n-octilo, cloruro de n-octilo, cloruro de 2-etilhexilo, cloruro de n-octilo, cloruro de n-octilo, cloruro de 2-etilhexilo, cloruro de n-octilo, cloruro de n-octilo, cloruro de 2-etilhexilo, cloruro de n-octilo, cloruro de n-octilo, cloruro de 2-etilhexilo, cloruro de 2-etilhexilo, cloruro de n-octilo, cloruro de n-octilo, cloruro de 2-etilhexilo, cloruro de 2-etilhexilo, cloruro de n-octilo, cloruro de n-octilo, cloruro de 2-etilhexilo, cloruro de 2-etilhexilo, cloruro de n-octilo, cloruro de n-octilo, cloruro de 2-etilhexilo, cloruro de n-octilo, cloruro de n-octilo, cloruro de 2-etilhexilo, cloruro de n-octilo, cloruro de n-octilo, cloruro de 2-etilhexilo, cloruro de n-octilo, cloruro de n-octilo, cloruro de 2-etilhexilo, cloruro de n-octilo, cloruro de n-octilo, cloruro de 2-etilhexilo, cloruro de n-octilo, cloruro de n-octilo, cloruro de 2-etilhexilo, cloruro de n-octilo, cloruro d

Sistema catalítico

El componente catalítico utilizado en la producción de copolímeros de la presente invención se puede combinar con un compuesto de organoaluminio para formar un sistema catalítico sólido para la polimerización de alfa-olefinas. Como se explica en la presente memoria, el sistema catalítico sólido se puede usar para procesos de polimerización en solución, suspensión y fase gaseosa. Dependiendo del proceso, el catalizador puede introducirse como un sólido, con o sin un soporte inerte, o inyectarse en la zona de reacción en forma de prepolímero. Los catalizadores y prepolímeros soportados están principalmente indicados para procesos en fase gaseosa y en suspensión.

La composición catalítica preparada como se ha descrito anteriormente se filtra y se lava, preferiblemente una o más veces a una temperatura de aproximadamente 50°a 120 °C, con un hidrocarburo (por ejemplo, hexano), y a continuación se seca de 25°a 75 °C durante aproximadamente 1 -5 horas.

La composición catalítica se puede activar *in situ* añadiendo el cocatalizador y la composición catalítica sólida por separado al medio de polimerización. También es posible combinar la composición catalítica y el cocatalizador antes de la introducción en el medio de polimerización, por ejemplo, durante hasta aproximadamente 2 horas a una temperatura de aproximadamente -40 °C a aproximadamente 100 °C. Se puede usar una cantidad de activación adecuada del cocatalizador. El número de moles de cocatalizador por átomo gramo de titanio en el catalizador puede ser de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 500.

Los cocatalizadores preferidos incluyen: compuestos organometálicos, por ejemplo, compuestos de trialquilaluminio como trimetilaluminio, tri (in-propil) aluminio, tri (isopropil) aluminio, tri (in-butil) aluminio, tri (isobutil) aluminio, tri (t-butil) aluminio, tri (isobutilaluminio tales como hidruro de diisobutilaluminio; haluros de dialquilaluminio tales como cloruro de dimetilaluminio, cloruro de dietilaluminio, cloruro de diisobutilaluminio, cloruro de di (t-butil) aluminio y cloruro de diamilaluminio; dicloruro de alquilaluminio tales como dicloruros de metilaluminio, dicloruro de etilaluminio, dicloruro de isobutilaluminio, dicloruro de t-butilaluminio y dicloruro de amilaluminio; alcóxidos de dialquilaluminio tales como etóxido de dietilaluminio; y alquilalumoxanos tales como tetraetildialumoxano, tetrabutildialumoxano, metilalumoxano y etilalumoxano. Entre estos compuestos organometálicos, se prefieren trialquilaluminio, la mezcla del trialquilaluminio y el haluro de dialquilaluminio y alquilalumoxano, siendo los activadores más preferidos el trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-isopropilaluminio y tri (n-octil) aluminio.

Proceso de polimerización/copolimerización y productos poliméricos

15

20

25

30

35

50

55

60

65

El etileno y las alfa-olefinas se pueden copolimerizar con los sistemas catalíticos preparados de acuerdo con las presentes enseñanzas mediante cualquier proceso adecuado. Los procesos de polimerización adecuados incluyen proceso en fase de suspensión, en solución, fase gaseosa y un proceso a alta presión, o cualquier combinación de los mismos. Un proceso deseable es una polimerización en fase gaseosa de uno o más monómeros de olefina que tienen de 2 a 30 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 12 átomos de carbono, y más preferiblemente de 2 a 8 átomos de carbono. Los copolímeros de etileno preparados de acuerdo con las enseñanzas de la presente invención pueden ser copolímeros de etileno con una o más alfa-olefinas C₃-C₁₀. Por lo tanto, son posibles copolímeros que tienen dos tipos de unidades monoméricas así como terpolímeros que tienen tres tipos de unidades monoméricas. Ejemplos particulares de dichos polímeros incluyen copolímeros de etileno/1-buteno, copolímeros de etileno/1-octeno, copolímeros de etileno/4-metil-1-penteno, terpolímeros de etileno/1-buteno, terpolímeros de etileno/1-buteno, terpolímeros de etileno/1-buteno, terpolímeros de etileno/1-buteno. Los comonómeros más preferidos son 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno y 1-buteno para el catalizador preparado según la presente invención.

No existen restricciones particulares sobre las condiciones de polimerización para la producción de poliolefinas de la invención, tales como la temperatura de polimerización, el tiempo de polimerización, la presión de polimerización, la concentración de monómero, etc., pero normalmente la temperatura de polimerización es de aproximadamente - 100 °C a aproximadamente 300 °C, el tiempo de polimerización es de aproximadamente 10 segundos a aproximadamente 20 horas, y la presión de polimerización normalmente es de presión normal a aproximadamente 350 psi (2413 kPa). Se puede usar hidrógeno o similares para ajustar el peso molecular durante la polimerización. La polimerización puede llevarse a cabo en un sistema discontinuo, un sistema semicontinuo o un sistema continuo, y puede llevarse a cabo en una o más etapas bajo diferentes condiciones de polimerización. Las poliolefinas se pueden obtener directamente de un proceso en fase gaseosa, o se pueden obtener por aislamiento y recuperación del disolvente a partir de un proceso de suspensión o solución.

En una realización, la composición catalítica sólida se puede someter a prepolimerización, obteniendo de ese modo un componente catalítico prepolimerizado, que luego se usa para la polimerización en fase gaseosa. Al llevar a cabo la prepolimerización, por ejemplo, el componente catalítico sólido y un compuesto de organoaluminio se ponen en contacto con una olefina. Los ejemplos de la olefina utilizada para la prepolimerización son etileno, propileno y 1buteno. La prepolimerización puede ser homopolimerización o copolimerización. En la prepolimerización, puede ser preferible preparar una suspensión que contenga el componente catalítico sólido usando un disolvente. Los ejemplos de disolventes adecuados incluyen hidrocarburos alifáticos tales como butano, pentano, hexano y heptano, e hidrocarburos aromáticos tales como tolueno y xileno. La concentración de la suspensión normalmente es de aproximadamente 0,001 a 0,3 g de componente catalítico sólido/10 ml de disolventes, y preferiblemente es de aproximadamente 0,02 a aproximadamente 0,2 g de componente catalítico sólido/10 ml de disolvente. El compuesto de organoaluminio puede usarse en una cantidad normalmente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 100, y preferiblemente es de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 50, calculada como relación atómica de Al/Ti, es decir, la relación atómica del átomo de Al en el compuesto de organoaluminio al átomo de Ti en el componente catalítico sólido. La temperatura para la prepolimerización normalmente es de aproximadamente -30 °C a aproximadamente 100 °C, y preferiblemente es de aproximadamente -10 °C a 85 °C. El rendimiento del prepolímero normalmente es de aproximadamente 0,1 a 500 g, y preferiblemente es de aproximadamente 0,5 a

aproximadamente 50 g por mmol de Ti. Cuando se utiliza para la polimerización en fase gaseosa, el componente catalítico sólido prepolimerizado obtenido se puede combinar con un diluyente inerte para formar una suspensión, o secarse para obtener un polvo fluido. El prepolímero se inyecta en un reactor de fase gaseosa para una polimerización adicional para producir un producto de LLDPE dado.

5

10

Normalmente en un proceso de polimerización en fase gaseosa se emplea un ciclo continuo en el que una parte del ciclo de un sistema reactor, una corriente de gas cíclica, también conocida como corriente de reciclado o medio de fluidización, se calienta en el reactor por el calor de polimerización. Este calor se elimina de la composición de reciclado en otra parte del ciclo mediante un sistema de refrigeración externo al reactor. Generalmente, en un proceso de lecho fluidizado de gas para producir polímeros, una corriente gaseosa que contiene uno o más monómeros se recicla continuamente a través de un lecho fluidizado en presencia de un catalizador o prepolímero en condiciones reactivas. La corriente gaseosa se retira del lecho fluidizado y se recicla de vuelta al reactor. Simultáneamente, el producto polimérico se retira del reactor y se añade monómero nuevo para reemplazar el monómero polimerizado.

15

20

La presión parcial de etileno debe variar entre 10 y 250 psi (68,9-1724 kPa), preferiblemente entre 65 y 150 psi (448-1034 kPa), más preferiblemente entre 75 y 140 psi (517-965 kPa), y lo más preferiblemente entre 90 y 120 psi (620-827 kPa). Más importante aún, la relación de comonómero a etileno en la fase gaseosa debería variar de 0,0 a 0,50, preferiblemente entre 0,005 y 0,25, más preferiblemente entre 0,05 y 0,10, y lo más preferiblemente entre 0,10 y 0,15. La presión del reactor normalmente varía de 100 psi a 500 psi (689-3447 kPa). En un aspecto, la presión del reactor se mantiene dentro del intervalo de 200 psi a 350 psi (1379-3447 kPa). En otro aspecto, la presión del reactor se mantiene dentro del intervalo de 250 psi a 350 psi (1724-2413 kPa).

30

25

Las resinas de copolímero de la presente invención tienen una densidad de 0,958 g/cc o menos, preferiblemente 0,952 g/cc o menos, o más preferiblemente 0,940 g/cc o menos. De acuerdo con ciertos aspectos de la presente invención, es posible alcanzar densidades de menos de 0,910 g/cc e incluso tan bajas como 0,870 g/cc. Las resinas de copolímero de la presente invención preferiblemente contienen al menos aproximadamente el 75 por ciento en peso de unidades de etileno. Preferiblemente, las resinas de copolímero de la presente invención contienen al menos el 0,5 por ciento en peso, por ejemplo del 0,5 al 25 por ciento en peso de una alfa-olefina.

El peso molecular de los copolímeros se puede controlar de una manera conocida, preferiblemente mediante el uso de hidrógeno. Con los catalizadores producidos como se describe en este documento, el peso molecular puede controlarse adecuadamente con hidrógeno cuando la polimerización se lleva a cabo a temperaturas de aproximadamente 20 °C a aproximadamente 300 °C. Este control del peso molecular puede ponerse en evidencia por un cambio positivo mensurable del índice de fluidez (I₂).

35

40

La distribución del peso molecular (MWD) de los polímeros de la presente invención, expresada por los valores de MFR, varía de aproximadamente 10 a aproximadamente 40. La MFR es la relación del índice de fluidez de alta carga (HLMI o I_2i) al índice de fluidez (MI o I_2) para una resina dada (MFR = I_21/I_2). El copolímero de etileno/1-hexeno que tiene una densidad de 0,910 g/cc a 0,930 g/cc, en una realización preferida, tiene una relación de índice de fluidez (I_21/I_2) de entre aproximadamente 20 y aproximadamente 30.

45

Los polímeros de la presente invención tienen una distribución de pesos moleculares, un peso molecular promedio en peso a un peso molecular promedio en número (Mw/Mn) de entre aproximadamente 2,5 y aproximadamente 8,0, preferiblemente entre aproximadamente 2,5 y aproximadamente 4,5, más preferiblemente de aproximadamente 3,0 a aproximadamente 4,0, y lo más preferiblemente de aproximadamente 3,2 a aproximadamente 3,8. Los polímeros tienen una relación (Mz/Mw) de peso molecular medio z (Mz) a peso molecular promedio en peso superior a 2,5. En una realización, esta relación es de aproximadamente 2,5 y 3,8. En otra realización más, esta relación es de aproximadamente 2,5 a aproximadamente 3,5.

Todavía en otra realización más, esta relación es de aproximadamente 2,5 a aproximadamente 3,0. La relación de peso molecular promedio z a peso molecular promedio en peso (Mz/Mw) refleja el entrelazamiento inter- y/o intramacromolecular y el comportamiento único de la reología del polímero.

Composición del copolímero/extrusión y gránulos de LLDPE

55

60

Los copolímeros de la presente invención también se pueden mezclar con aditivos para formar composiciones que luego se pueden usar en artículos de fabricación. Esos aditivos incluyen antioxidantes, agentes nucleantes, captadores de ácidos, plastificantes, estabilizadores, agentes anticorrosivos, agentes de soplado, otros absorbentes de luz ultravioleta tales como antioxidantes que rompen la cadena, etc., inactivadores, agentes antiestáticos, agentes de deslizamiento, pigmentos, tintes y cargas y agentes de curado tales como peróxido. Estos y otros aditivos comunes en la industria de poliolefinas pueden estar presentes en las composiciones de poliolefina del 0,01 al 50 % en peso en una realización, y del 0,1 al 20 % en peso en otra realización, y del 1 al 5 % en peso en otra realización más, en el que el intervalo deseable puede comprender cualquier combinación de cualquier límite de % en peso superior con cualquier límite de % en peso inferior.

En particular, los antioxidantes y estabilizadores tales como fosfitos orgánicos y antioxidantes fenólicos pueden estar presentes en las composiciones de poliolefina del 0,001 al 5 % en peso en una realización, y del 0,01 al 0,8 % en peso en otra realización, y del 0,02 al 0,5 % en peso en otra realización más. Ejemplos no limitantes de fosfitos orgánicos que son adecuados son fosfito de tris (2,4-di-terc-butilfenilo) (IRGAFOS 168) y fosfito de tris (nonilfenilo) (WESTON 399). Los ejemplos no limitantes de antioxidantes fenólicos incluyen 3,5-di-t-butil-4-hidroxihidrocinamato de octadecilo (IRGANOX 1076) y tetraquis (3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil) propionato de pentaeritritilo (IRGANOX 1010); e isocianurato de 1,3,5-tri (3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilo (IRGANOX 3114).

Las cargas y las sales de ácidos grasos también pueden estar presentes en la poliolefina, incluidas las composiciones de LLDPE. La carga puede estar presente del 0,1 al 65 % en peso en una realización, y del 0,1 al 45 % en peso de la composición en otra realización, y del 0,2 al 25 % en peso en otra realización más. Las cargas deseables incluyen pero no están limitadas a dióxido de titanio, carburo de silicio, sílice (y otros óxidos de sílice, precipitados o no), óxido de antimonio, carbonato de plomo, blanco de zinc, Lithopone, circón, corindón, espinela, apatita, polvo de barita, sulfato de bario, magnesita, negro de humo, dolomita, carbonato de calcio, talco y compuestos de hidrotalcita de los iones Mg, Ca o Zn con Al, Cr o Fe y CO3 y/o HPO4, hidratados o no; polvo de cuarzo, carbonato de magnesio clorhídrico, fibras de vidrio, arcillas, alúmina y otros óxidos y carbonatos metálicos, hidróxidos metálicos, cromo, retardantes de llama bromados y de fósforo, trióxido de antimonio, sílice, silicona y mezclas de los mismos. Estas cargas pueden incluir particularmente cualquier otra carga y cargas y soportes porosos conocidos en la técnica.

20

25

10

15

Las sales de ácidos grasos pueden estar presentes del 0,001 al 6 % en peso de la composición en una realización, y del 0,01 al 2 % en peso en otra realización. Ejemplos de sales de metales de ácidos grasos incluyen ácido láurico, ácido esteárico, ácido succínico, ácido esteáril láctico, ácido láctico, ácido ftálico, ácido benzoico, ácido hidroxiesteárico, ácido ricinoleico, ácido nafténico, ácido oleico, ácido palmítico y ácido erúcico, metales adecuados que incluyen Li, Na, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Al, Sn, Pb, etc. Las sales de ácidos grasos deseables se seleccionan entre esteárato de magnesio, esteárato de calcio, esteárato de sodio, esteárato de zinc, oleato de calcio, oleato de zinc y oleato de magnesio.

En el proceso físico de producción de la mezcla de poliolefina y uno o más aditivos, debe realizarse una mezcla suficiente para asegurar que se producirá una mezcla uniforme antes de la conversión en un producto terminado. La poliolefina puede estar en cualquier forma física cuando se usa para mezclarse con el uno o más aditivos. En una realización, se usan los gránulos del reactor, definidos como los gránulos de polímero que se aíslan del reactor de polimerización, para mezclar con los aditivos. Los gránulos del reactor tienen un diámetro promedio de 10 pm a 5 mm y de 50 pm a 10 mm en otra realización. Como alternativa, la poliolefina está en forma de gránulos, tales como, por ejemplo, los que tienen un diámetro promedio de 1 mm a 6 mm que se forman a partir de la extrusión en estado fundido de los gránulos del reactor.

Un método para mezclar los aditivos con la poliolefina es poner en contacto los componentes en un tambor giratorio u otro medio de mezcla física, estando la poliolefina en forma de gránulos de reactor. Esto se puede ir seguido, si se desea, de mezcla en estado fundido en una extrusora. Otro método para mezclar los componentes es mezclar en estado fundido los gránulos de poliolefina con los aditivos directamente en una extrusora, un Brabender o cualquier otro medio de mezcla en estado fundido.

Extrusión de película y propiedades de película

45

50

55

60

65

40

Los polímeros producidos se extruyen más fácilmente en productos de película mediante técnicas de procesamiento de película fundida o soplada en comparación con Súper-hexeno comercial (I) y (II), 1-octeno LLDPE (I) y (II) comercial y mLLDPE (I), (II) y (III) comercial de índice de fluidez y densidad comparables. Las resinas en esta invención tienen, para un MI comparable, una MWD más estrecha que las resinas de copolímero de hexeno pero más amplia que las mLLDPE. Las resinas preparadas a partir de esta invención también exhiben una estructura molecular tal como una distribución de comonómeros muy similar a las resinas típicas de mLLDPE.

Más específicamente, el uso de la línea piloto de película soplada Davis-Standard evalúa la procesabilidad de extrusión de la película y el rendimiento de la película del nuevo LLDPE con una distribución de composición novedosa frente a los productos líderes de la industria: es decir, productos SC₆, C₈ y mLLDPE. Las condiciones del proceso de la película en la línea piloto de película soplada Davis-Standard incluyen una abertura de la matriz de 90 milésimas de pulgada (2,286 mm), a 2,5 BURs, calibres de 1 milésima de pulgada (0,0254 mm) y 12 libras/hora/pulgada (450 lbs/hora, 204 kg/h). El impacto del dardo de la película (g/milésimas de pulgada) fue probado por la norma ASTM D-1709 y la rotura Elmendorf de la película (g/milésimas de pulgada) por la norma ASTM-D-1922 y Secant Modulus por la norma ASTM D-882.

Ejemplos

Con el fin de proporcionar una mejor comprensión de la discusión anterior, se ofrecen los siguientes ejemplos no limitantes. En estos ejemplos, las unidades utilizadas para convertir a unidades métricas son las siguientes:

1 pulgada = 25,4 mm 1 milésima de pulgada = 0,0254 mm 1 pie/s = 0,3048 m/s 1 psi = 6,89 kPa 1 lb/h = 0,4536 kg/hora °F = (1,8 x °C) + 32

Todas las partes, proporciones y porcentajes son en peso a menos que se indique lo contrario. Todos los ejemplos se llevaron a cabo en entornos y disolventes secos libres de oxígeno. El contenido de Ti, Si y Mg en el componente catalítico sólido se determinó mediante el método de análisis de emisión de ICP. El índice de fluidez (MI) del polímero se midió a 190 °C, de acuerdo con la norma ASTM D1238. La relación del índice de fluidez (MFR), que es la relación de alto índice de fluidez (HLMI o Ei) al índice de fluidez (MI o E), se usó como medida de la fluidez de la masa fundida y una medida de la distribución del peso molecular del polímero. Se cree que la relación del índice de fluidez es una indicación de la distribución del peso molecular del polímero; cuanto mayor es el valor, más amplia es la distribución del peso molecular. La densidad se midió de acuerdo con la norma ASTM D 1505-98. Todos los pesos moleculares son pesos moleculares promedio en peso a menos que se indique lo contrario. Los pesos moleculares (peso molecular promedio en peso (Mw) y peso molecular promedio en número (Mn) y (Mz) se midieron mediante cromatografía de exclusión molecular (GPC). El punto de fusión de los polímeros se midió mediante DSC. La distribución de la composición o la distribución de ramificación de cadena corta de los polímeros y el contenido de comonómeros y el peso molecular en cada fracción fraccionada se determinaron mediante TREF y GPC-FTIR a una alta temperatura de 145 °C, un caudal de 0,9 ml/min, disolvente de TCB y una concentración de solución de 2,5 mg/ml.

Preparación del catalizador

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

La composición catalítica sólida y las propiedades de los polímeros en los ejemplos se midieron de acuerdo con los siguientes métodos:

Se cargaron sucesivamente hexano anhidro (2 I), magnesio (31,9 g), yodo (3,3 g), isopropanol (3,66 ml) y cloruro de butilo (5,8 ml) en un reactor de 5 I equipado con un agitador de ancla impulsado por un motor magnético. El reactor se calentó a 85 °C en 60 minutos y a continuación se enfrió a 80 °C en 20 minutos. Se añadieron tetraetoxi ortosilicato (20 ml, 89,7 mmol) y tetracloruro de silicio (40 ml, 349,1 mmol) al reactor y se mantuvieron para la reacción a 80 °C durante 20 minutos. Se cargaron Ti(OPr)₄ (46,1 ml, 166,9 mmol) y TiCl₄ (18,3 ml, 166,9 mmol) al reactor bajo nitrógeno a 80 °C, y la mezcla en suspensión se agitó durante 0,5 horas, seguido de la introducción de 2,6-dimetilpiridina (19,5 ml, 166,9 mmol) en la solución de hexano. La reacción se agitó a 80 °C durante 1 hora para producir un producto de reacción marrón/amarillo, que se usó sin separación adicional.

El producto de reacción marrón/amarillo se llevó directamente a un soporte compuesto de magnesio/silicio, que se preparó *in situ* mediante la introducción lenta de cloruro de n-butilo (213,3 ml, 2041,5 mmol) en el producto de reacción marrón/amarillo durante unas 4 horas a 80 °C. Después de la adición de cloruro de n-butilo, la mezcla de reacción se agitó continuamente a 80 °C durante 2 horas más y a continuación se enfrió a una temperatura de 50 °C. El precipitado resultante se lavó rápidamente 3 veces con 2 l de hexano a 50 °C. Se obtuvo un componente catalítico de titanio soportado basado en magnesio sólido. El análisis muestra que el componente catalítico rojo/marrón contiene el 7,5 % en peso de Ti, el 2,1 % en peso de Si y el 14,5 % en peso de Mg, respectivamente.

Polimerización

Los copolímeros de etileno/1-hexeno de los Ejemplos 1-6 se produjeron de acuerdo con el siguiente procedimiento general. La polimerización se llevó a cabo en un reactor de lecho fluidizado en fase gaseosa del proceso BP comercial que funcionaba a una presión total de aproximadamente 300 psig (2,068 MPag). Se pasó gas fluidizante a través del lecho a una velocidad de aproximadamente 1,8 pies por segundo (55 cm/s). El gas fluidizante que sale del lecho entró en una zona de desacoplamiento de resina situada en la parte superior del reactor. El gas fluidizante se introdujo luego en un circuito de reciclado y pasó a través de un compresor de gas de ciclo y un intercambiador de calor refrigerado por agua. La temperatura del agua del lado de la carcasa se ajustó para mantener la temperatura de reacción al valor especificado en el intervalo de 175 °F a 195 °F (79,5 °C-90,5 °C). Se introdujeron etileno, hidrógeno, 1-hexeno y nitrógeno al circuito de reciclado de gas justamente aguas arriba del compresor en cantidades suficientes para mantener la composición de gas deseada. Las composiciones de gas se midieron mediante un analizador GC en línea. El catalizador en forma de prepolímero se inyectó en el lecho del reactor a través de un tubo de inyección de acero inoxidable a una velocidad suficiente para mantener la velocidad de producción de polímero deseada. Se usó gas nitrógeno para dispersar el catalizador en el reactor. El producto se extrajo del reactor, el polímero se recogió después de la descarga y la desgasificación aguas abajo, los gases se reciclaron en los circuitos y el residual y cocatalizador catalizadores en la resina se desactivaron con una purga de nitrógeno húmedo. El producto en polvo final (polímero) se transfirió a extrusión y se granuló en un producto granular. La Tabla 1 resume las condiciones de reacción.

El producto granular para los Ejemplos 1-6 se cribó y se mezcló en seco con aditivos adecuados tales como Irganox-1076 (disponible en Ciba-Geigy) 1076, IR-168, TNPP, Polybloc Talc, estearato de cinc, erucamida, y DHT 4V. La granulación de los Ejemplos 1-4 se llevó a cabo en un extrusor de doble husillo equipado con un granulador subacuático. La tasa de producción fue de aproximadamente 35.000 a 50.000 lb/h y la temperatura de fusión fue de 231 °C (447 °F).

	Ejemplos					
	1	2	3	4	5	6
C ₂ Tasa de producción, lb/h	38.000	40.000	45.000	48.000	50.000	50.000
Presión de trabajo, psi	285	285	285	285	285	305
Presión parcial C ₂ , psi	90	95	100	105	105	125
Relación C ₂ /H ₂	0,245	0,241	0,235	0,230	0,250	0,230
Relación C ₆ /C ₂	0,1215	0,1215	0,1215	0,1255	0,115	
Relación C ₄ /C ₂						0,32
Temperatura de reacción, °F	185	185	185	185	185	185

4,5

8.0

0,9155

4,5

8.0

0.9158

4,5

8.0

0.9150

4,5

0.80

0.9160

4,3

1.0

0.9190

4,0

1.0

0.9175

Tabla 1. Condiciones de reacción para los ejemplos 1-6

10 Distribución de composición de los comonómeros

15

20

25

30

40

45

50

Tiempo Res., h

I₂, dg/min (polvo)

Densidad del polvo, g/cc

La distribución de las ramificaciones de cadena corta se puede medir claramente, por ejemplo, usando fraccionamiento de elución con aumento de la temperatura (TREF) y GPC para determinar el peso molecular promedio en peso de las moléculas eluidas de la columna de TREF a una temperatura dada. El uso de TREF, GPC-LS y FTIR proporciona información sobre la amplitud de la distribución de la composición y si el contenido de comonómero aumenta, disminuye o es uniforme a lo largo de las cadenas de diferentes pesos moleculares. La distribución de ramificación de cadena corta (SCBD) para muestras comparativas se muestra en las Figs. 1, 2 y 3. Los copolímeros tienen una nueva distribución de composición en la que monómeros corrientes se incorporan en las moléculas de polímero de alto peso molecular y se distribuyen de manera uniforme entre las cadenas de polietileno completas con ausencia sustancial de moléculas de polímero de bajo peso molecular. Las resinas que tienen una distribución de composición novedosa exhiben una distribución de composición global que es comparable a mLLDPE homogéneo, pero difieren de la distribución de composición amplia de LLDPE de ZN normalmente convencional así como de LLDPE de ZN de súper-hexeno. Sin embargo, como se muestra en la Fig. 4, las resinas que tienen una nueva distribución de composición de esta invención exhiben una distribución de fraccionamiento de TREF que es notablemente diferente de la de mLLDPE. Pero a diferencia del LLDPE convencional, el peso molecular (Mw) de cada fracción soluble en TREF de esta invención se encontró que era comparable entre sí y con una ausencia sustancial de moléculas de polímero de baio peso molecular. Como se muestra en la Fig. 5. las resinas que tienen una nueva distribución de composición de esta invención exhiben una correlación única entre la densidad del polímero y el punto de fusión del polímero que es comparable al LLDPE convencional pero sustancialmente más nivelado que el del mLLDPE.

Propiedades del polímero y propiedades de la película soplada

Los polímeros que se caracterizaban por DSC y GPC se extruyeron utilizando la línea piloto de película soplada Davis-Standard. Las condiciones del proceso de la película en la línea piloto de película soplada Davis-Standard incluyen una abertura de la matriz de 90 milésimas de pulgada (2,286 mm), a 2,5 BURs, calibres de 1 milésima de pulgada (0,0254 mm) y 12 libras/hora/pulgada (450 lbs/hora, 204 kg/h). Las temperaturas de fusión por extrusión en el extrusor A, el extrusor B y el extrusor C son aproximadamente 438 °F (225,5 °C), 439 °F (226,1 °C) y 435 °F (223,9 °C).

El Ejemplo comparativo 6 es súper-hexeno comercial (I). El Ejemplo comparativo 7 es súper-hexeno comercial (II). El Ejemplo comparativo 8 es octano-1 LLDPE comercial (II). El Ejemplo comparativo 9 es octano-1 LLDPE comercial (II). El Ejemplo comparativo 10 es mLLDPE comercial (II). El Ejemplo comparativo 11 es mLLDPE comercial (II). El Ejemplo comparativo 12 es mLLDPE comercial (III). Las propiedades del polímero y de película soplada y los datos de extrusión se muestran en las Tablas 2-4.

Como se muestra en las Tablas 2-4 anteriores, las resinas que tienen una nueva distribución de composición exhiben una distribución de composición intermolecular global similar a mLLDPE, pero acompañada con una alta cristalinidad y un alto punto de fusión distintivos. Las resinas que tienen una nueva distribución de composición tienen una distribución de pesos moleculares controlada que es más estrecha que el LLDPE de ZN convencional pero más ancha que el mLLDPE. Las resinas que tienen una nueva distribución de composición exhiben, además de una buena procesabilidad, un equilibrio superior de propiedades físicas tales como rigidez y resistencia a la rotura de los copolímeros de etileno y alfa-olefina catalizados por ZN con la resistencia a la tenacidad (por ejemplo, impacto del dardo) de los copolímeros de etileno catalizados en un solo sitio. Hablando más específicamente, las

propiedades de película de las resinas que tienen una nueva distribución de composición exhiben excelentes propiedades mecánicas tales como impacto del dardo, resistencia a la rotura MD y resistencia a la tracción, superiores a las de los productos ExxonMobil y Nova súper-hexeno. Las películas tienen un impacto del dardo equivalente a los productos C8 y resinas de PE catalizadas en un solo sitio en tenacidad tal como impacto del dardo, pero con propiedades de alta resistencia a la tracción MD importadas de los polímeros de tipo Ziegler-Natta. Una película provista incluye un módulo secante al 2 % de 18.000 a 28.000 psi (124-193 MPa), una resistencia al sellado térmico superior a 1300 g/pulgada, una resistencia al impacto del dardo de más de 500 g/milésima de pulgada y una resistencia a la rotura MD de al menos 450 g/milésima de pulgada.

Tabla 2. Comparación de propiedades de la película soplada para C6-LLDPE de Ziegler-Natta

10

	Ejemplo	Ejemplo	Ejemplo	Ejemplo
	1	4	comparativo 6	comparativo 7
			Súper-hexeno (I)	Súper-hexeno (II)
MI (I ₂) dg/min	0,76	0,91	0,95	0,72
MFR (I_{21}/I_2)	25	27	25	28
M_w/M_n	3,5	3,8	3,8	4,3
Densidad de resina (g/cc)	0,9205	0,9201	0,9215	0,9206
Punto de fusión (°C)	125	125	124	123
Calibre de película objetivo (mils)	1,00	1,00	1,00	1,00
Relación UP soplada (BUR)	2,5 a 1	2,5 a 1	2,5 a 1	2,5 a 1
Resistencia a la rotura MD, g/mil	465	625	413	357
Resistencia a la rotura TD, g/mil	647	705	712	659
Impacto del dardo, g/mil	538	505	293	409
Turbidez de la película, %	38	21	37	39
Resistencia a la tracción hasta rotura (MD), psi	5677	5680	5395	6379
Resistencia a la tracción hasta rotura (TD), psi	4989	4293	4347	4133
Elongación de la película hasta rotura (MD) %	672	703	691	651
Elongación de película hasta rotura (TD), %	884	870	915	844
Mod. sec. (MD) al % de deformación, %	18311	23999	18693	17500
Mod. sec. (TD) al % de deformación, %	18994	29814	19837	18266
% de deformación, %	2	1	2	1
Resistencia a la tracción (MD) al límite de fluencia, psi	1529	1656	1388	1436
Resistencia a la tracción (TD) al límite de fluencia, psi	1533	11637	1339	1392
Parámetros de extrusión:				
Temperatura de fusión (°F)	423	413	420	433
Presión del cabezal (psi)	3989	3724	3741	4123
Presión de la matriz (psi)	2425	2191	2265	2491
Carga del motor (amperios)	64,1	60,3	63,2	70,3

Tabla 3. Comparación de propiedades de la película soplada con C₈-LLDPE

	Ejemplo	Ejemplo	Ejemplo	Ejemplo
	1	4	comparativo 8	comparativo 9
			C8 LLDPE (I)	C8 LLDPE (II)
MI (I ₂) dg/min	0,76	0,91	0,98	0,98
MFR (I_{21}/I_2)	25	27	28	29
M_w/M_n	3,5	3,8	3,7	4,1
Densidad de resina (g/cc)	0,9205	0,9201	0,9217	0,9215
Punto de fusión (°C)	125	125	118	121
Calibre de película objetivo (mils)	1,00	1,00	1,00	1,00
Relación UP soplada (BUR)	2,5 a 1	2,5 a 1	2,5 a 1	2,5 a 1
Resistencia a la rotura MD, g/mil	465	625	355	319
Resistencia a la rotura TD, g/mil	647	705	709	750
Impacto del dardo, g/mil	538	505	200	257
Turbidez de la película, %	38	21	25	26
Resistencia a la tracción hasta rotura (MD), psi	5677	5680	4268	5688

Resistencia a la tracción hasta rotura (TD), psi	4989	4293	2859	4470
Elongación de la película hasta rotura (MD) %	672	703	583	618
Elongación de película hasta rotura (TD), %	884	870	697	865
Mod. sec. (MD) al % de deformación, %	18311	23999	22604	21504
Mod. sec. (TD) al % de deformación, %	18994	29814	27532	22439
% de deformación, %	2	1	2	2
Resistencia a la tracción (MD) al límite de fluencia, psi	1529	1656	1614	1708
Resistencia a la tracción (TD) al límite de fluencia, psi	1533	11637	1588	1482
Parámetros de extrusión:				
Temperatura de fusión (°F)	423	413	433	420
Presión del cabezal (psi)	3989	3724	4123	3741
Presión de la matriz (psi)	2425	2191	2491	2265
Carga del motor (amperios)	64,1	60,3	70,3	63,2

Tabla 4. Comparación de propiedades de la película soplada con mLLDPE

	Ejemplo	Ejemplo	Ejemplo	Ejemplo
	1	comparativo 10	comparativo 11	comparativo 12
		mLLDPE (I)	mLLDPE (II)	mLLDPE (III)
MI (I ₂) dg/min	0,76	0,93	1,11	1,01
MFR (I_{21}/I_2)	25	15	13	17
M_w/M_n	3,5	2,7	2,3	2,6
Densidad de resina (g/cc)	0,9205	0,9223	0,9174	0,9206
Punto de fusión (°C)	125	118	116	118
Calibre de película objetivo (mils)	1,00	1,00	1,00	1,00
Relación UP soplada (BUR)	2,5 a 1	2,5 a 1	2,5 a 1	2,5 a 1
Resistencia a la rotura MD, g/mil	465	298	205	241
Resistencia a la rotura TD, g/mil	647	406	380	381
Impacto del dardo, g/mil	538	513	448	633
Resistencia a la tracción hasta rotura (MD), psi	5677	3587	5611	3342
Resistencia a la tracción hasta	4989	3122	5738	2439
rotura (TD), psi Elongación de la película hasta	672	528	603	532
rotura (MD) %				
Elongación de película hasta	884	600	769	543
rotura (TD), %				
Mod. sec. (MD) al % de	18311	21257	19583	19174
deformación, %				
Mod. sec. (TD) al % de	18994	21051	21443	19326
deformación, %				
% de deformación, %	2	2	2	2
Resistencia a la tracción (MD) al	1529	1714	1791	1520
límite de fluencia, psi				
Resistencia a la tracción (TD) al límite de fluencia, psi	5677	1590	1530	1455
Parámetros de extrusión:				
Temperatura de fusión (°F)	423	433	428	428
Presión del cabezal (psi)	423 3989	433 4123	426 3941	3941
	3969 2425		2525	2525
Presión de la matriz (psi)	_	2491		
Carga del motor (amperios)	64,1	70,3	69,2	69,2

Por lo tanto, la presente invención está bien adaptada para alcanzar los fines y ventajas mencionados, así como los que son inherentes a la misma. Las realizaciones particulares descritas anteriormente son solo ilustrativas. Por lo tanto, es evidente que las realizaciones ilustrativas particulares descritas anteriormente pueden alterarse o modificarse. A menos que se indique lo contrario, todos los números que expresan cantidades de ingredientes, propiedades, condiciones de reacción, etc. utilizados en la memoria descriptiva y las reivindicaciones deben entenderse como aproximaciones basadas en las propiedades deseadas que se busca obtener mediante la presente invención, y el error de medición, etc., debe interpretarse al menos a la luz del número de los dígitos significativos

informados y mediante la aplicación de técnicas de redondeo ordinarias. Siempre que se desvele un intervalo numérico con un límite inferior y un límite superior, y se desvela específicamente el número que cae dentro del intervalo. Además, los artículos indefinidos "un" o "una", como se usa en las reivindicaciones, se definen en este documento para que signifiquen uno o más de uno de los elementos que introduce.

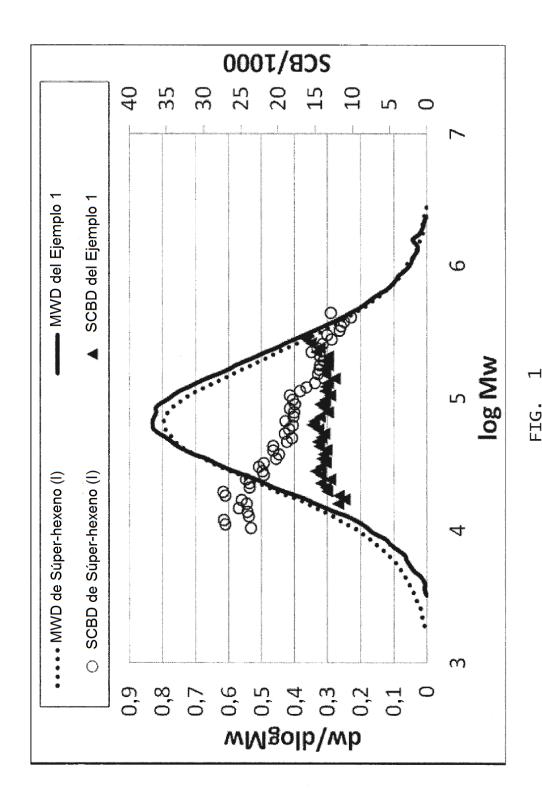
REIVINDICACIONES

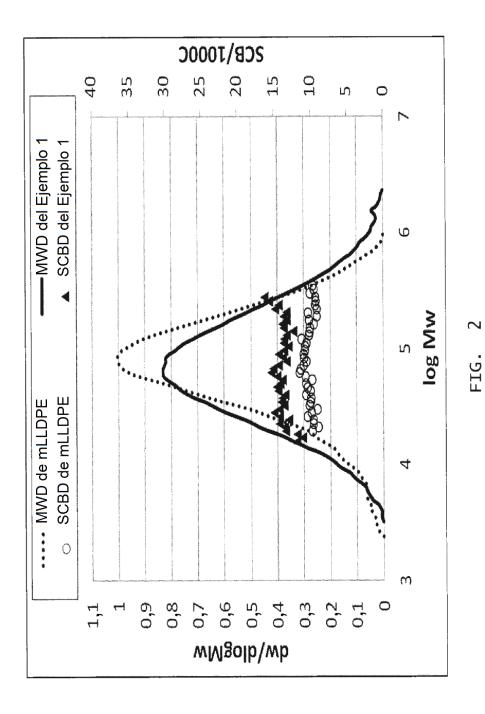
- 1. Un copolímero de etileno y alfa-olefina catalizado por Ziegler-Natta, que comprende:
- una densidad de 0,870 g/cc a 0,958 g/cc; una relación de índice de fluidez de 10 a 40; y un índice de polidispersidad (Mw/Mn) de entre 2,5 y 8,0;
 - en el que el copolímero muestra una distribución de fracciones de Fraccionamiento de elución con aumento de la temperatura (TREF) más amplia y más uniformemente distribuida que un copolímero de densidad comparable producido usando un catalizador de un solo sitio.
 - 2. El copolímero de la reivindicación 1, en el que el copolímero se produce poniendo en contacto etileno y un comonómero de alfa-olefina en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta en un proceso en fase gaseosa a una presión de reacción de entre 0,5 y 70 bar (50 kPa y 7000 kPa) y una temperatura de reacción en el intervalo de 20 °C a 150 °C.
 - 3. El copolímero de la reivindicación 1, en el que el peso molecular del copolímero es sustancialmente constante en toda la distribución de fracciones de TREF.
- 4. El copolímero de la reivindicación 1, en el que el copolímero exhibe una distribución de comonómeros sustancialmente uniforme a lo largo de su peso molecular.
 - 5. El copolímero de la reivindicación 1, en el que la relación del índice de fluidez de (l₂₁/l₂) está entre 20 y 30 dg/min.
- 25 6. El copolímero de la reivindicación 1, en el que el índice de polidispersidad está entre 3,0 y 4,5.
 - 7. El copolímero de la reivindicación 1, en el que el índice de polidispersidad está entre 3,2 y 3,8.
- 8. El copolímero de la reivindicación 1, en el que los polímeros tienen una relación (Mz/Mw) de peso molecular 30 medio z (Mz) a peso molecular (Mw) de entre 2,5 y 3,5.
 - 9. El copolímero de la reivindicación 1, en el que la relación (Mz/Mw) está entre 2,5 y 3,0.
- 10. El copolímero de la reivindicación 1, en el que el punto de fusión está en el intervalo de 124 °C a 126 °C sobre el intervalo de densidad de 0,9140 a 0,9250 g/cc.
 - 11. El copolímero de la reivindicación 1, en el que el comonómero de alfa-olefina se selecciona entre 1-hexeno, 1-octeno y 1-buteno.
- 40 12. El copolímero de la reivindicación 1, en el que el copolímero se produce en presencia de un catalizador a base de titanio que comprende:
 - a. magnesio;

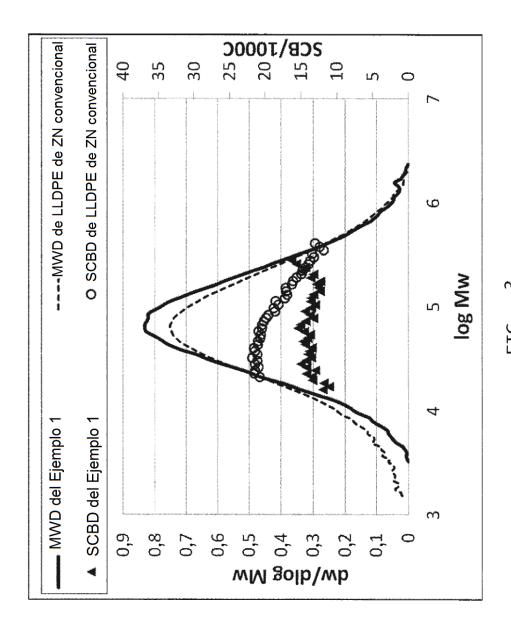
45

10

- b. un compuesto que tiene la fórmula $R^1_mSi(OR^2)_n$, en el que R^1 y R^2 son C_1 - C_{20} átomos de carbono, m = 0-3, n = 1-4, y m + n = 4, y en el que cada R^1 y cada R^2 pueden ser iguales o diferentes;
- c. un compuesto que tiene la fórmula R_x^3 SiX_y, en el que R_y^3 son C_1 - C_{20} átomos de carbono, X es halógeno, x = 0-3, y = 1-4, y x + y = 4, y en el que cada X y cada R_y^3 pueden ser iguales o diferentes;
- d. un compuesto que tiene la fórmula MX₄ y M(OR⁴)X₄, en el que M es un titanio, en el que R⁴ son C₁-C₂₀ átomos de carbono, X es halógeno, y en el que cada R⁴ pueden ser iguales o diferentes;
- e. un compuesto de nitrógeno aromático sustituido; y
 - f. un haluro de alquilo o compuesto de haluro aromático que tiene la fórmula R^5X , en la que R^5 es un grupo alquilo que contiene de 3 a 20 átomos de carbono o un grupo aromático que contiene de 6 a 18 átomos de carbono, y X se selecciona entre cloro y bromo.







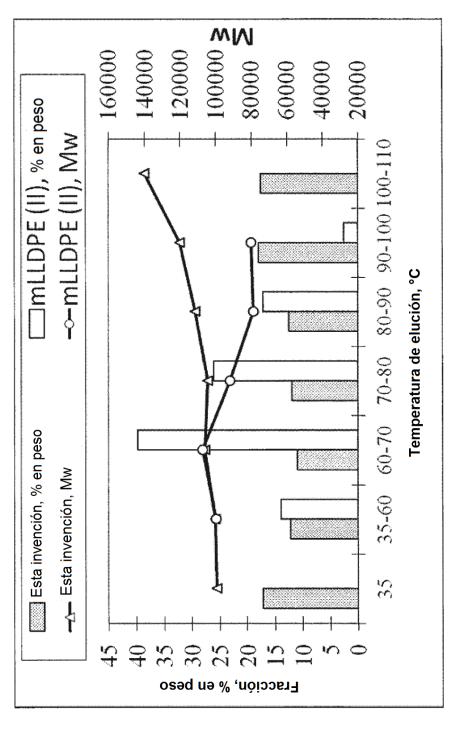


FIG. 4

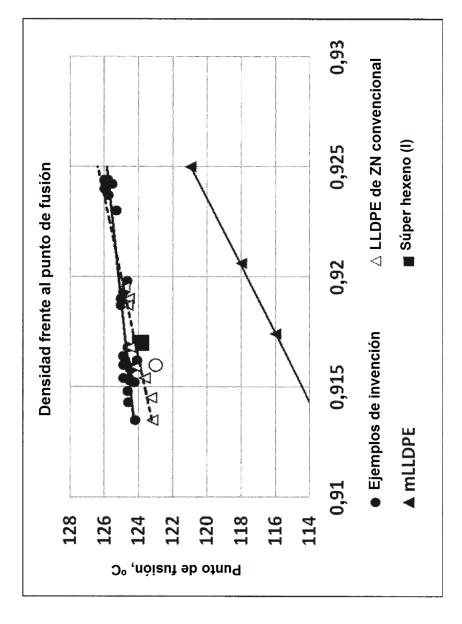


FIG. 5