

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 674 144**

51 Int. Cl.:

C08F 210/16 (2006.01)

C08F 4/6592 (2006.01)

C08L 23/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.09.2009 PCT/KR2009/005190**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.03.2010 WO10030145**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.09.2009 E 09813267 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.04.2018 EP 2324067**

54 Título: **Copolímero de etileno y un procedimiento de preparación del mismo**

30 Prioridad:

12.09.2008 KR 20080090522
02.09.2009 KR 20090082291

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.06.2018

73 Titular/es:

SABIC SK NEXLENE COMPANY PTE. LTD.
(100.0%)
1 Marina Boulevard, 28-00
Singapore 018989, SG

72 Inventor/es:

SHIN, DAEHO;
SHIM, CHOONSIK;
JEONG, JISU;
CHAE, SUNGSEOK;
OK, MYUNGAHN;
KWON, SEUNGBUM;
SHIN, DONGCHEOL y
LEE, HOSEONG

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 674 144 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

Copolímero de etileno y un procedimiento de preparación del mismo

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a copolímeros de etileno y a un procedimiento para la preparación de los mismos. Más específicamente, se refiere a un copolímero de etileno que muestra una excelente procesabilidad y propiedades físicas debido a su índice de distribución multimodal del peso molecular, y a un procedimiento para la preparación de el mismo a través de una síntesis multifásica.

Antecedentes de la técnica

10 Generalmente, los polímeros polimerizados usando un catalizador de sitio único muestran una estrecha distribución del peso molecular y una distribución uniforme de los comonómeros, con una mayor actividad de copolimerización que la del catalizador de Ziegler-Natta. Sin embargo, debido a su estrecha distribución del peso molecular, el procesado requeriría un gran consumo de energía y sería difícil de llevar a cabo usando los equipos existentes, pero aumentando el coste del procesado. Cuando se analizan las técnicas de polimerización de olefinas mediante el uso de un catalizador de sitio único desde el punto de vista de los procedimientos convencionales comercializados, pueden ser aplicadas directamente (en el caso de un procedimiento en solución a alta presión) si la solubilidad del catalizador de sitio único en el disolvente es lo suficientemente elevada, y unos problemas significativos podrían ser la estabilidad del catalizador a una temperatura de polimerización relativamente alta, y la eliminación de la actividad catalítica durante el procedimiento de tratamiento final después del reactor, así como la separación de las impurezas y de los inhibidores de la reacción durante el transcurso del aislamiento, la purificación y la recuperación del disolvente.

20 Con objeto de asegurar la procesabilidad, así como unas propiedades físicas mejoradas de un copolímero de etileno que es polimerizado usando un catalizador de sitio único de un metal de transición, es ventajoso para el copolímero tener una distribución del peso molecular más amplia, o una distribución del peso molecular que muestre dos o más picos más en la curva de distribución del peso molecular.

25 Con objeto de elaborar dicho copolímero de etileno con una procesabilidad y propiedades físicas mejoradas, la Patente de Estados Unidos 4.935.474 desvela un procedimiento en el que se usan dos o más catalizadores de metaloceno que tienen diferentes velocidades de reacción en un reactor. Sin embargo, según este procedimiento, es difícil preparar un copolímero de etileno con varias distribuciones de densidad, aunque podrían prepararse polímeros que tienen una distribución del peso molecular relativamente amplia o una distribución bimodal del peso molecular.

30 La Patente de Estados Unidos 3.592.880, los documentos EP 057420 y 237294, la Patente de Gran Bretaña 2020672, divulgan procedimientos de polimerización multifásica en suspensión-suspensión; la Patente de Gran Bretaña 1505017, el documento EP 040992, la Patente de Estados Unidos 4.420.592, procedimientos de polimerización multifásica en gas-gas; y la Patente de Gran Bretaña 1532231, las Patentes de Estados Unidos 4.368.291, 4.309.521, 4.368.304, procedimientos multifásicos en suspensión-gas. Aunque el documento WO 9212182 establece que son posibles dos o más fases para un procedimiento gaseoso en un procedimiento en suspensión-gas, únicamente se muestra una distribución bimodal del peso molecular a través de un procedimiento bifásico, debido a las características del catalizador, y consecuentemente a la introducción de hidrógeno. Algunos ejemplos de la patente sugieren la producción de un copolímero de etileno con una densidad restringida de al menos 0,930 g/cm³, de forma que el procedimiento implica una limitación para la producción de un copolímero de resina de etileno de diversos usos, tales como una película con una elevada resistencia al impacto.

40 El documento WO 1994/17112 propone un procedimiento para la preparación de un copolímero de etileno con una amplia distribución del peso molecular usando metaloceno y un catalizador de Ziegler-Natta en una polimerización en solución, pero este procedimiento proporciona únicamente una distribución bimodal del peso molecular con una limitación en la mejora de las propiedades físicas del polímero a través del procedimiento modificado.

45 La Patente de Estados Unidos 6.277.931 también desvela un procedimiento para la polimerización de etileno que tiene una distribución bimodal del peso molecular usando un catalizador heterogéneo (metaloceno y Ziegler-Natta) en un procedimiento de polimerización en solución. Sin embargo, cuando se usa un catalizador heterogéneo en un sistema puede producirse una interferencia entre los catalizadores heterogéneos o con un cocatalizador, de forma que la reacción apenas podría ser controlada. El cocatalizador para un catalizador de Ziegler-Natta podría actuar como un veneno del catalizador o un inhibidor de la reacción con respecto al catalizador de sitio único.

50 El documento WO 2006/048257 proponía un procedimiento para un copolímero de etileno con una amplia distribución del peso molecular y una distribución trimodal del peso molecular a través de tres reactores. El procedimiento está diseñado en forma de un procedimiento en suspensión-gas en el que se sintetiza parcialmente un polietileno de alta densidad con un elevado peso molecular en un reactor de prepolímero antes del procedimiento de suspensión, y después se lleva a cabo el procedimiento en suspensión y en la fase gaseosa para proporcionar un copolímero de etileno que tiene una amplia distribución trimodal del peso molecular. Sin embargo, la porción de elevado peso molecular con una elevada densidad puede dar como resultado un efecto perjudicial sobre la

resistencia al impacto de la película con respecto al aspecto de la resina global.

La Patente de Estados Unidos 6.372.864 proponía un procedimiento para la preparación de un copolímero de etileno que tiene unas propiedades físicas y una procesabilidad satisfactorias usando un catalizador de sitio único que contiene ligando(s) de fosfinimina en dos reactores de tanque en agitación. Según el procedimiento, sin embargo, debería emplearse una gran cantidad de comonomero en el procedimiento para dar una baja densidad, debido a la propiedad del catalizador, y por lo tanto el comonomero permanecería en el producto polimérico final causando problemas de olor y de higiene.

La Patente de Estados Unidos 6.995.216 sugiere un procedimiento para la preparación de un copolímero de etileno que tiene una amplia distribución del peso molecular usando un catalizador de sitio único que contiene ligando(s) de indenoindolilo reticulado(s) en un(os) reactor(es) multifásico(s) o múltiple(s). Pero el procedimiento no considera una mezcla completa de los reactivos a través de la multietapa, por lo que el polímero sintetizado en cada fase puede tener inconvenientes debido a una mezcla insuficiente.

Divulgación de la invención

Problema técnico

Con objeto de superar los problemas de las técnicas convencionales, los presentes inventores llevaron a cabo unos amplios estudios e inventaron un procedimiento de reacción en solución multifásico para la preparación de un copolímero de etileno que tiene una estrecha distribución del peso molecular y una distribución de densidad uniforme con un control de las características del copolímero de etileno mediante el procedimiento sintético multifásico usando un catalizador de sitio único apropiado para mejorar las propiedades físicas así como la procesabilidad del copolímero de etileno. Por lo tanto, se preparan polímeros que tienen varios pesos moleculares, contenido en comonomero o densidades, con unos monómeros, unas composiciones de comonomero, unas temperaturas de la reacción, unas presiones de la reacción diferentes, en reactores individuales entre dos o más reactores conectados en multietapa.

Específicamente, según el procedimiento de reacción en solución multifásico como se ha descrito anteriormente, pueden prepararse copolímeros de etileno que tienen unas distribuciones de densidad diferente con una distribución multimodal del peso molecular, preferentemente al menos una distribución del peso molecular bimodal o más, en cada uno de los reactores usando un comonomero de α -olefina que tiene al menos tres átomos de carbono. La invención se completa basándose en dichos descubrimientos. Particularmente, pueden prepararse copolímeros que tienen un elevado peso molecular usando un catalizador de sitio único según la presente invención, a pesar del elevado grado de acoplamiento del comonomero.

Por lo tanto, como una solución para dichos problemas, un objeto de la invención es proporcionar un copolímero de etileno que tiene una distribución multimodal del peso molecular con unas propiedades físicas así como una procesabilidad mejoradas, que se prepara a través de una síntesis multifásica de etileno o de α -olefina, y un procedimiento para la preparación del mismo.

Otro objeto de la presente invención es superar los inconvenientes causados por la preparación mediante mezcla, y proporcionar un copolímero de etileno que pueda ser producido fácilmente y aplicado a diversos usos, y un procedimiento para la preparación del mismo.

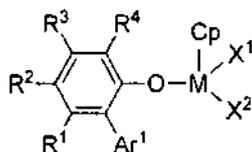
Solución al problema

Para conseguir los objetos de la presente invención, un aspecto de la presente invención proporciona un procedimiento para la preparación de un copolímero de etileno que tiene una distribución bimodal del peso molecular llevando a cabo una polimerización bifásica en dos reactores conectados en serie, que comprende (a) polimerizar el etileno y uno o más comonomero(s) de una α -olefina C3-C18 en presencia de una composición de catalizador que contiene un catalizador de un metal de transición representado por la Fórmula química (1) y un cocatalizador que es una mezcla de un compuesto de alquilaluminio y un compuesto de boro en un reactor para producir un primer copolímero; y (b) hacer pasar el primer copolímero preparado en la fase (a) a través del otro reactor que contiene etileno o etileno y al menos una α -olefina C3-C18 a una temperatura mayor que la temperatura de la reacción de la fase (a) en presencia de la misma composición de catalizador empleada en la fase (a) con objeto de preparar un polímero a una elevada temperatura que contiene etileno y una composición de copolímero de una α -olefina C3-C18.

Otro aspecto de la presente invención proporciona un procedimiento para la preparación de un copolímero de etileno que tiene una distribución bimodal del peso molecular llevando a cabo una polimerización bifásica en dos reactores conectados en paralelo que comprende (a) polimerizar el etileno y uno o más comonomero(s) de una α -olefina C3-C18 en presencia de una composición de catalizador que contiene un catalizador de un metal de transición representado por la Fórmula química (1) y un cocatalizador que es una mezcla de un compuesto de alquilaluminio y un compuesto de boro en un reactor para producir un primer copolímero; (b) hacer reaccionar el etileno o el etileno y una o más α -olefinas C3-C18 a una temperatura mayor que la temperatura de la reacción de la fase (a) en presencia de la misma composición de catalizador empleada en la fase (a) del otro reactor, con objeto de preparar un segundo

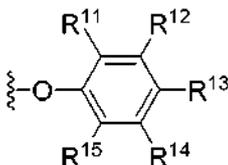
copolímero; y (c) mezclar el primer copolímero con el segundo copolímero.

[Fórmula química 1]



En la fórmula, M representa un metal de transición del Grupo 4 de la Tabla Periódica de los Elementos;

- 5 Cp representa un anillo de ciclopentadienilo que es conectable por n^5 con el metal del núcleo M, o un anillo condensado que contiene un anillo de ciclopentadienilo, en el que el anillo de ciclopentadienilo o el anillo condensado que contiene un anillo de ciclopentadienilo puede estar adicionalmente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados entre alquilo (C1-C20), arilo (C6-C30), alqueno (C2-C20) y ar (C6-C30) alquilo (C1-C20);
- 10 R¹ hasta R⁴ representan independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, alquilo (C1-C20), cicloalquilo (C3-C20), arilo (C6-C30), ar (C6-C30) alquilo (C1-C10), alcoxi (C1-C20), alquilsiloxi (C3-C20), arilsiloxi (C6-C30), alquilamino (C1-C20), arilamino (C6-C30), alquiltio (C1-C20), ariltio (C6-C30) o nitro, o cada uno de los R¹ hasta R⁴ pueden estar unidos a un sustituyente adyacente a través de alqueno (C3-C12) o de alquilenilo (C3-C12) con o sin que contenga un anillo condensado, para formar un anillo alicíclico, o un anillo aromático monocíclico o policíclico;
- 15 Ar¹ representa arilo (C6-C30) o heteroarilo (C3-C30) que contiene uno o más heteroátomo(s) seleccionado(s) entre N, O y S;
- X¹ y X² representan independientemente un átomo de halógeno, alquilo (C1-C20), cicloalquilo (C3-C20), ar (C6-C30) alquilo (C1-C20), alcoxi (C1-C20), alquilsiloxi (C3-C20), arilsiloxi (C6-C30), alquilamino (C1-C20), arilamino (C6-C30), alquiltio (C1-C20), ariltio (C6-C30), o
- 20



- R¹¹ hasta R¹⁵ representan independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, alquilo (C1-C20), cicloalquilo (C3-C20), arilo (C6-C30), ar (C6-C30) alquilo (C1-C10), alcoxi (C1-C20), alquilsiloxi (C3-C20), arilsiloxi (C6-C30), alquilamino (C1-C20), arilamino (C6-C30), alquiltio (C1-C20), ariltio (C6-C30) o nitro, o R¹¹ hasta R¹⁵ pueden estar unidos a un sustituyente adyacente a través de alqueno (C3-C12) o de alquilenilo (C3-C12) con o sin que contenga un anillo condensado, para formar un anillo alicíclico, o un anillo aromático monocíclico o policíclico; y los alquilo, arilo, cicloalquilo, aralquilo, alcoxi, alquilsiloxi, arilsiloxi, alquilamino, arilamino, alquiltio o ariltio de R¹ hasta R⁴, de R¹¹ hasta R¹⁵, de X¹ y de X²; el anillo formado por la unión de cada uno de los R¹ hasta R⁴ o de R¹¹ hasta R¹⁵ a un sustituyente adyacente a través de alqueno o de alquilenilo; o el arilo o el heteroarilo de Ar¹ y de Ar¹¹ pueden estar adicionalmente sustituidos por uno o más sustituyente(s) seleccionado(s) entre un átomo de halógeno, alquilo (C1-C20), cicloalquilo (C3-C20), arilo (C6-C30), ar (C6-C30) alquilo (C1-C10), alcoxi (C1-C20), alquilsiloxi (C3-C20), arilsiloxi (C6-C30), alquilamino (C1-C20), arilamino (C6-C30), alquiltio (C1-C20), ariltio (C6-C30), nitro e hidroxilo.
- 25
- 30

Ahora se describen con más detalle las realizaciones preferibles de la presente invención con referencia a los dibujos anexos. Debe apreciarse que se dan los mismos números de referencia a los constituyentes o partes idénticas de los dibujos. En la descripción de la invención, se omiten las explicaciones específicas sobre funciones o estructuras pertinentes conocidas, con objeto de evitar ambigüedad.

Los copolímeros de etileno según la invención se preparan a través de dos etapas, y tienen una estrecha distribución del peso molecular. La preparación requiere un sistema catalítico de sitio único que puede proporcionar una elevada fuerza de enlace entre los comonomeros con una estrecha distribución de densidad. Puede usarse un catalizador de un metal de transición del Grupo 4 que no esté reticulado con un ligando y comprenda un derivado de ciclopentadieno y al menos un ligando arilóxido que tiene un derivado de arilo sustituido en una posición orto.

40

Adicionalmente, se aplica una fase para proporcionar una distribución bimodal del peso molecular al procedimiento, con objeto de superar la baja procesabilidad debida a la estrecha distribución del peso molecular del polímero polimerizado usando un catalizador de sitio único. Se lleva a cabo un procedimiento de polimerización en solución, en el que puede aplicarse una α -olefina de elevado peso molecular que tiene preferentemente al menos 3 átomos de carbono, preferentemente al menos 6 átomos de carbono, como monómero.

45

Por lo tanto, debido a la menor densidad de la porción de alto peso molecular con respecto a la otra porción de peso molecular, la frecuencia existente en las moléculas de la cadena molecular aumenta, de forma que se aumenta la resistencia al impacto en el caso de ser usado para una película, y se mejora la duración a largo plazo a una elevada

50

temperatura en el caso de ser usado como una tubería.

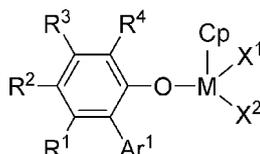
Ahora se describe la invención con detalle.

1. Especificación del catalizador usado

5 El catalizador usado según la presente invención es una composición de catalizador que comprende el catalizador de un metal de transición representado por la Fórmula química (1) y un cocatalizador. El cocatalizador es una mezcla de un compuesto de alquilaluminio y un compuesto de boro.

En primer lugar, el compuesto representado por la Fórmula química (1) es un catalizador de un metal de transición del Grupo 4 que comprende un derivado de ciclopentadieno y al menos un ligando arilóxido que tiene un derivado de arilo sustituido en una posición orto alrededor del metal de transición, sin que haya ningún enlace entre los ligandos.

10 [Fórmula química 1]

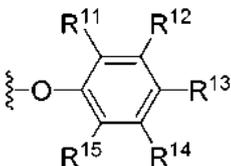


15 En el catalizador de un metal de transición de Fórmula química (1), el metal del núcleo M representa un metal de transición del Grupo 4 de la Tabla Periódica de los Elementos, preferentemente titanio, circonio o hafnio. En la fórmula, Cp representa un anillo de ciclopentadienilo que es conectable por n^5 con el metal del núcleo M, o un anillo condensado que contiene un anillo de ciclopentadienilo, en que el anillo de ciclopentadienilo o el anillo condensado que contiene un anillo de ciclopentadienilo puede estar adicionalmente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados entre alquilo (C1-C20), arilo (C6-C30), alqueno (C2-C20) y ar (C6-C30) alquilo (C1-C20). Algunos ejemplos específicos de Cp incluyen ciclopentadienilo, metil ciclopentadienilo, dimetilciclopentadienilo, tetrametilciclopentadienilo, pentametilciclopentadienilo, butilciclopentadienilo, sec-butilciclopentadienilo, terc-butilmetilciclopentadienilo, trimetilsililciclopentadienilo, indenilo, metilindenilo, dimetilindenilo, etilindenilo, isopropilindenilo, fluorenilo, metilfluorenilo, dimetilfluorenilo, etilfluorenilo e isopropilfluorenilo.

25 Los grupos R^1 hasta R^4 del ligando arilfenóxido en la Fórmula química (1) pueden representar independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, alquilo (C1-C20), cicloalquilo (C3-C20), arilo (C6-C30), ar (C6-C30) alquilo (C1-C10), alcoxi (C1-C20), alquilsiloxi (C3-C20), arilsiloxi (C6-C30), alquilamino (C1-C20), arilamino (C6-C30), alquiltio (C1-C20) o nitro, o cada uno de los R^1 hasta R^4 pueden estar unidos a través de alqueno (C3-C12) o de alquilenilo (C3-C12) con o sin que contenga un anillo condensado, para formar un anillo alicíclico o un anillo aromático monocíclico o policíclico;

Ar^1 representa arilo (C6-C30) o heteroarilo (C3-C30) que contiene uno o más heteroátomo(s) seleccionado(s) entre N, O y S;

30 X^1 y X^2 representan independientemente halógeno, alquilo (C1-C20), cicloalquilo (C3-C20), ar (C6-C30) alquilo (C1-C20), alcoxi (C1-C20), alquilsiloxi (C3-C20), arilsiloxi (C6-C30), alquilamino (C1-C20), arilamino (C6-C30), alquiltio (C1-C20), ariltio (C6-C30) o



35 R^{11} hasta R^{15} representan independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, alquilo (C1-C20), cicloalquilo (C3-C20), arilo (C6-C30), ar (C6-C30) alquilo (C1-C10), alcoxi (C1-C20), alquilsiloxi (C3-C20), arilsiloxi (C6-C30), alquilamino (C1-C20), arilamino (C6-C30), alquiltio (C1-C20), ariltio (C6-C30) o nitro, o cada uno de los R^{11} hasta R^{15} pueden estar unidos a un sustituyente adyacente a través de alqueno (C3-C12) o de alquilenilo (C3-C12) con o sin que contenga un anillo condensado, para formar un anillo alicíclico o un anillo aromático monocíclico o policíclico; y

40 los alquilo, arilo, cicloalquilo, aralquilo, alcoxi, alquilsiloxi, alquilamino, arilamino, alquiltio o ariltio de R^1 hasta R^4 , de R^{11} hasta R^{15} , de X^1 y de X^2 ; el anillo formado por la unión de cada uno de los R^1 hasta R^4 o de los R^{11} hasta R^{15} a un sustituyente adyacente a través de alqueno o de alquilenilo; y el arilo o el heteroarilo de Ar^1 y de Ar^{11} pueden estar adicionalmente sustituidos por uno o más sustituyente(s) seleccionado(s) entre un átomo de halógeno, alquilo (C1-C20), cicloalquilo (C3-C20), arilo (C6-C30), ar (C6-C30) alquilo (C1-C10), alcoxi (C1-C20), alquilsiloxi (C3-C20), arilsiloxi (C6-C30), alquilamino (C1-C20), arilamino (C6-C30), alquiltio (C1-C20), ariltio (C6-C30), nitro e hidroxilo.

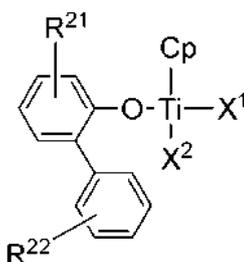
45 Algunos ejemplos de átomos de halógeno incluyen átomos de flúor, de cloro, de bromo y de yodo. Algunos ejemplos de alquilo (C1-C20) o de cicloalquilo (C3-C20) incluyen metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, terc-

5 butilo, n-pentilo, neopentilo, n-hexilo, n-octilo, n-decilo, n-dodecilo, n-pentadecilo y n-eicosilo, de los cuales son preferibles metilo, etilo, isopropilo o terc-butilo; algunos ejemplos de arilo (C6-C30) incluyen fenilo, naftilo, antracenoilo y fluorenilo; algunos ejemplos de grupos ar (C6-C30) alquilo (C1-C20) incluyen bencilo, (2-metilfenil) metilo, (3-
 10 dimetilfenil) metilo, (4-metilfenil) metilo, (2,3-dimetilfenil) metilo, (2,4-dimetilfenil) metilo, (2,5-dimetilfenil) metilo, (2,6-dimetilfenil) metilo, (3,4-dimetilfenil) metilo, (4,6-dimetilfenil) metilo, (2,3,4-trimetilfenil) metilo, (2,3,5-trimetilfenil) metilo, (2,3,6-trimetilfenil) metilo, (3,4,5-trimetilfenil) metilo, (2,4,6-trimetilfenil) metilo, (2,3,4,5-tetrametilfenil) metilo, (2,3,4,6)-tetrametilfenil) metilo, (2,3,5,6-tetrametilfenil) metilo, (pentametilfenil) metilo, (etilfenil) metilo, (n-propilfenil) metilo, (isopropilfenil) metilo, (n-butilfenil) metilo, (sec-butilfenil) metilo, (n-tetradecilfenil) metilo, trifenilmetilo, naftilmetilo y antracencilmetilo, de los cuales son preferibles bencilo o trifenilmetilo; algunos ejemplos de alcoxi (C1-
 15 C20) incluyen metoxi, etoxi, n-propoxi, isopropoxi, n-butoxi, sec-butoxi, terc-butoxi, n-pentoxi, neopentoxi, n-hexoxi, n-octoxi, n-dodecoxi, n-pentadecoxi y n-eicocoxi, de los cuales son preferibles metoxi, etoxi, isopropoxi o terc-butoxi; algunos ejemplos de alquilsiloxi (C3-C20) o arilsiloxi (C6-C30) incluyen trimetilsiloxi, trietilsiloxi, tri-n-propilsiloxi, triisopropilsiloxi, tri-n-butilsiloxi, tri-sec-butilsiloxi, tri-terc-butilsiloxi, tri-isobutilsiloxi, terc-butildimetilsiloxi, tri-n-pentilsiloxi, tri-n-hexilsiloxi, triciclohexilsiloxi, fenilsiloxi, difenilsiloxi y naftilsiloxi, de los cuales son preferibles trimetilsiloxi, terc-butildimetilsiloxi o fenilsiloxi.

Algunos ejemplos de alquilamino (C1-C20) o arilamino (C6-C30) incluyen dimetilamino, dietilamino, di-n-propilamino, diisopropilamino, di-n-butilamino, di-sec-butilamino, di-terc-butilamino, diisobutilamino, terc-butilisopropilamino, di-n-hexilamino, din-octilamino, di-n-decilamino, difenilamino, dibencilamino, metiletilamino, metilfenilamino y bencilhexilamino, de los cuales son preferibles dimetilamino, dietilamino o difenilamino; y algunos ejemplos de alquiltio (C1-C20) o ariltio (C6-C30) incluyen metiltio, etiltio, isopropiltio, feniltio y naftiltio.

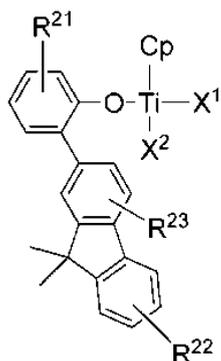
Algunos ejemplos específicos de los compuestos de Fórmula química (1) pueden estar representados por una de las siguientes Fórmulas químicas:

[Fórmula química 1-1]

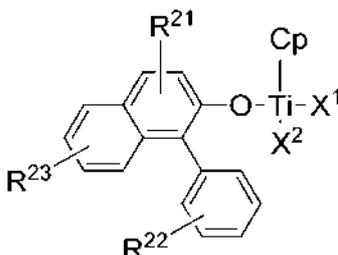


25

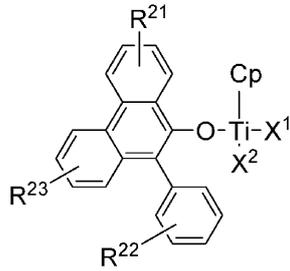
[Fórmula química 1-2]



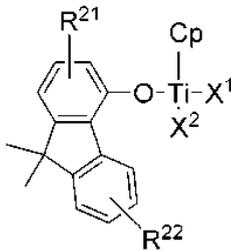
[Fórmula química 1-3]



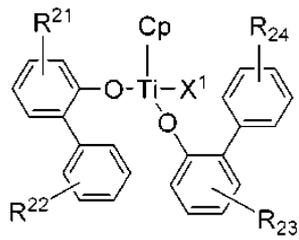
[Fórmula química 1-4]



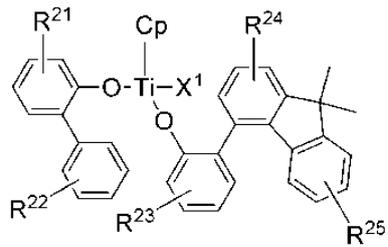
[Fórmula química 1-5]



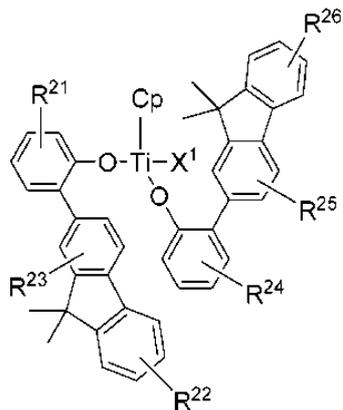
[Fórmula química 1-6]



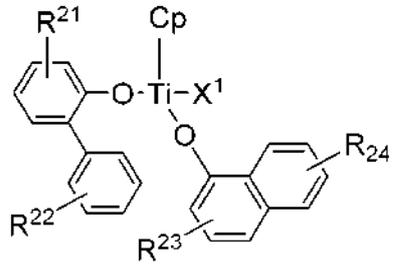
[Fórmula química 1-7]



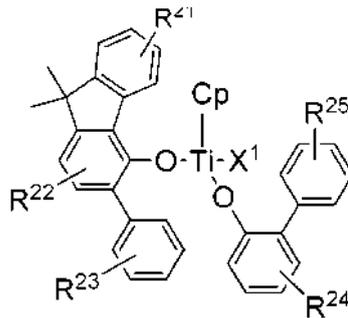
[Fórmula química 1-8]



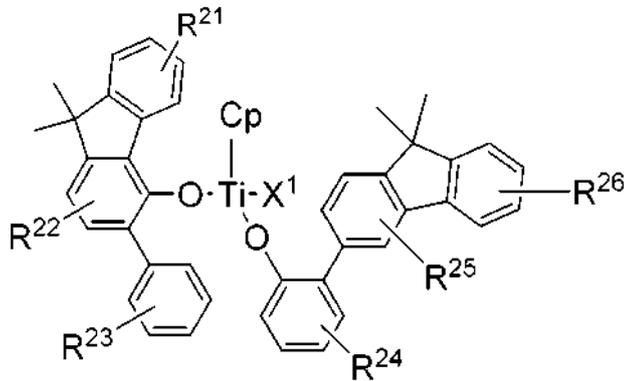
[Fórmula química 1-9]



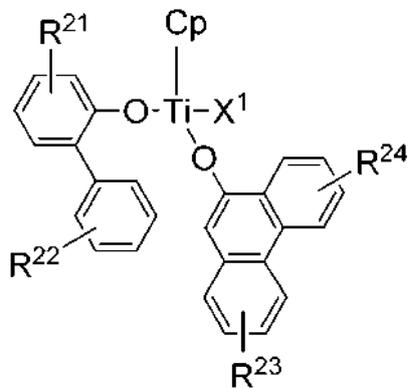
[Fórmula química 1-10]



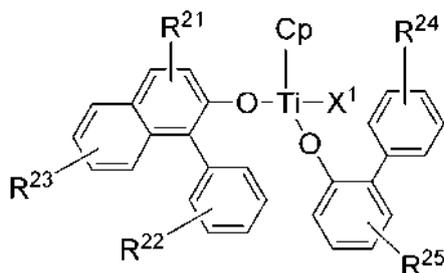
[Fórmula química 1-11]



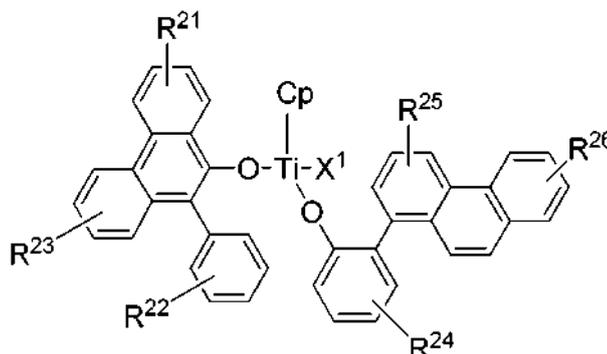
[Fórmula química 1-12]



[Fórmula química 1-13]

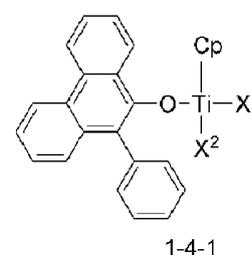
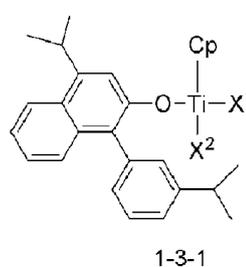
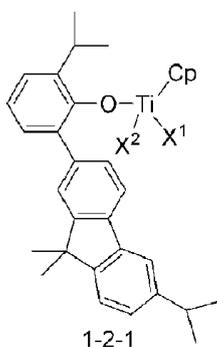
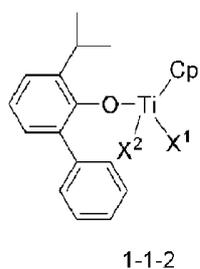
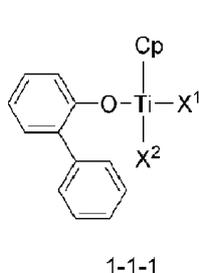


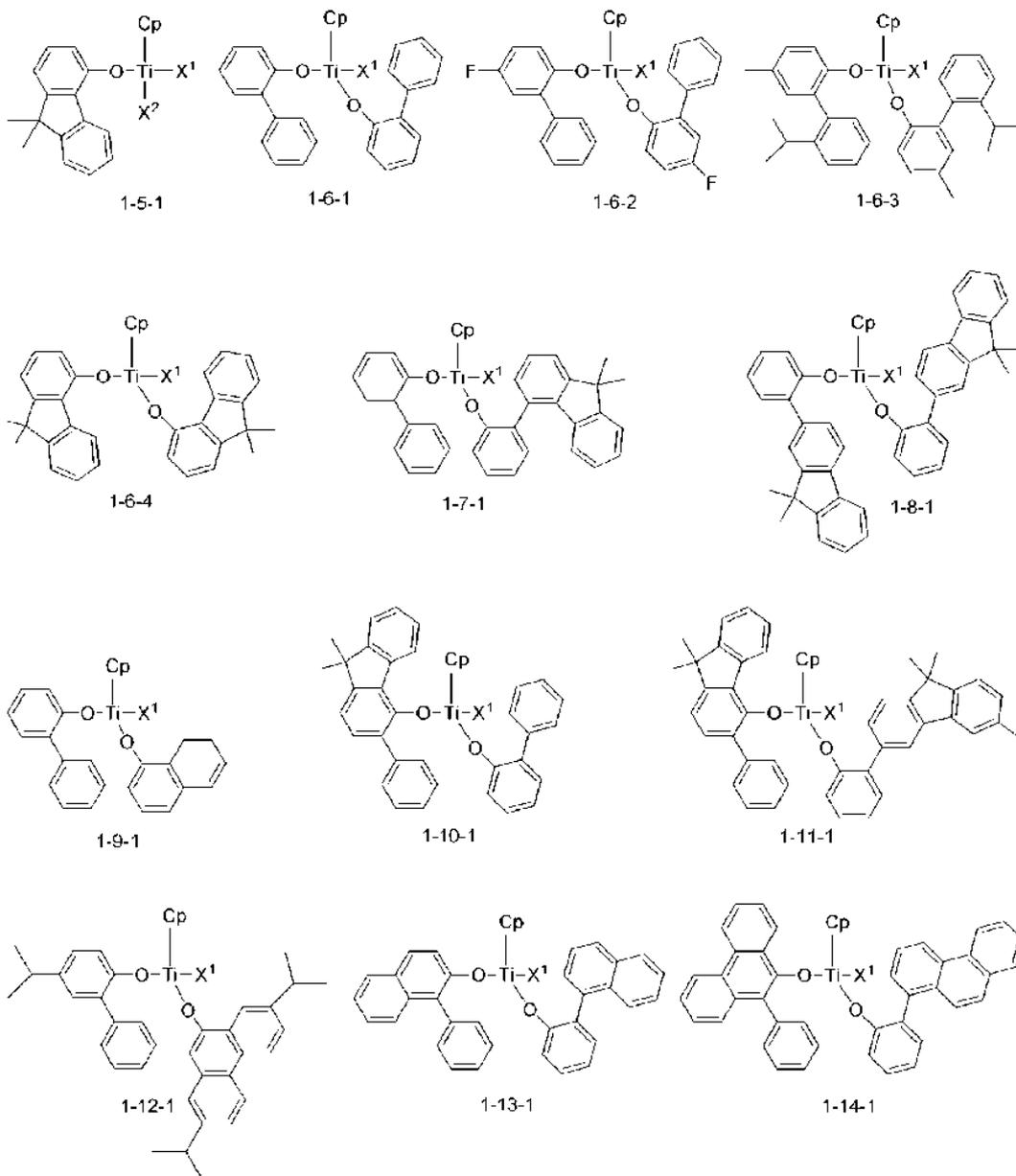
[Fórmula química 1-14]



- 5 En la fórmulas, R²¹ hasta R²⁶ representan independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, alquilo (C1-C20), cicloalquilo (C3-C20), arilo (C6-C30), ar (C6-C30) alquilo (C1-C10), alcoxi (C1-C20), alquilsiloxi (C3-C20), arilsiloxi (C6-C30), alquilamino (C1-C20), arilamino (C6-C30), alquiltio (C1-C20), ariltio (C6-C30) o nitro, o cada uno de los R²¹ hasta R²⁶ pueden estar unidos a un sustituyente adyacente a través de alquileo (C3-C12) o de alqueniileo (C3-C12) con o sin que contenga un anillo condensado, para formar un anillo alicíclico o un anillo aromático monocíclico o policíclico; los alquilo, arilo, cicloalquilo, aralquilo, alcoxi, alquilsiloxi, arilsiloxi, alquilamino, arilamino, alquiltio o ariltio de R²¹ hasta R²⁶ pueden estar adicionalmente sustituidos por uno o más sustituyente(s) seleccionado(s) entre un átomo de halógeno, alquilo (C1-C20), cicloalquilo (C3-C20), arilo (C6-C30), ar (C6-C30) alquilo (C1-C10), alcoxi (C1-C20), alquilsiloxi (C3-C20), arilsiloxi (C6-C30), alquilamino (C1-C20), arilamino (C6-C30), alquiltio (C1-C20), ariltio (C6-C30), nitro e hidroxilo;
- 10
- 15 Cp representa un anillo de ciclopentadienilo que es conectable por n⁵ con el metal del núcleo M, o un anillo condensado que contiene un anillo de ciclopentadienilo, en el que el anillo de ciclopentadienilo o el anillo condensado que contiene el anillo de ciclopentadienilo puede estar adicionalmente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados entre alquilo (C1-C20), arilo (C6-C30), alqueniilo (C2-C20) y ar (C6-C30) alquilo (C1-C20); y
- 20 X¹ y X² representan metilo o Cl.

Más específicamente, la presente invención proporciona un procedimiento para la preparación de un copolímero de etileno que está caracterizado por que el catalizador de un metal de transición se selecciona entre los siguientes compuestos:





En las fórmulas, Cp representa un anillo de ciclopentadienilo que es conectable por n⁵ con el metal del núcleo M, o un anillo condensado que contiene un anillo de ciclopentadienilo, en el que el anillo condensado que contiene el anillo de ciclopentadienilo puede estar adicionalmente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados entre alquilo (C1-C20), arilo (C6-C30), alquenilo (C2-C20) y ar (C6-C30) alquilo (C1-C20); y X¹ y X² representan metilo o Cl.

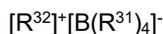
Con objeto de que el catalizador de un metal de transición de Fórmula química (1) se vuelva un componente catalizador activo para la polimerización de la olefina, como cocatalizador se emplea una mezcla de un compuesto de alquilaluminio y un compuesto de boro, que puede extraer el ligando X del compuesto del metal de transición para hacer que el metal del núcleo sea un catión, mientras sirve como contraión (anión) con una fuerza de enlace débil. A pesar de que el compuesto de aluminio orgánico usado en el presente documento es para eliminar unas cantidades traza de sustancias polares (que funcionan como un veneno del catalizador en el disolvente de la reacción), puede servir como agente de alquilación cuando el ligando X es un halógeno.

Los compuestos de boro que pueden usarse como cocatalizador según la presente invención pueden seleccionarse entre los compuestos representados por una de las Fórmulas químicas (2) hasta (4), como puede encontrarse en la Patente de Estados Unidos 5.198.401.

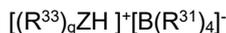
[Fórmula química 2]



[Fórmula química 3]



5 [Fórmula química 4]



10 En las Fórmulas químicas (2) hasta (4), B representa un átomo de boro; R^{31} representa fenilo, que puede estar adicionalmente sustituido por entre tres hasta cinco sustituyentes seleccionados entre un átomo de flúor, alquilo (C1-C20) con o sin sustituyente(s) de flúor, o alcoxi (C1-C20) con o sin sustituyente(s) de flúor; R^{32} representa un radical cicloalquilo (C5-C7), un radical alquil (C1-C20) arilo (C6-C20) o un radical ar (C6-C30) alquilo (C1-C20) tal como un radical trifenil metilo; Z representa un átomo de nitrógeno o de fósforo; R^{33} representa un radical anilinio que está sustituido con dos grupos alquilo (C1-C4) junto con un radical alquilo (C1-C20) o un átomo de nitrógeno; y q es un número entero de 2 o 3.

15 Algunos ejemplos preferibles de un cocatalizador que contiene boro incluyen tris (pentafluorofenil) borano, tris (2,3,5,6-tetrafluorofenil) borano, tris (2,3,4,5-tetrafluorofenil) borano, tris (3,4,5-trifluorofenil) borano, tris (2,3,4-trifluorofenil) borano, fenilbis (pentafluorofenil) borano, borato de tetraquis (pentafluorofenilo), borato de tetraquis (2,3,5,6-tetrafluorofenilo), borato de tetraquis (2,3,4,5-tetrafluorofenilo), borato de tetraquis (3,4,5-trifluorofenilo), borato de tetraquis (2,2,4-trifluorofenilo), borato de fenilbis (pentafluorofenilo) y borato de tetraquis (3,5-bistrifluorometilfenilo). Algunas mezclas específicas de los mismos incluyen borato de ferrocenio tetraquis (pentafluorofenilo), borato de 1,1-dimetilferrocenio tetraquis (pentafluorofenilo), borato de plata tetraquis (pentafluorofenilo), borato de trifenilmetil tetraquis (pentafluorofenilo), borato de trifenilmetil tetraquis (3,5-bistrifluorometilfenilo), borato de trifenilmetil tetraquis (pentafluorofenilo), borato de trietilamonio tetraquis (pentafluorofenilo), borato de tripropilamonio tetraquis (pentafluorofenilo), borato de tri (n-butyl) amonio tetraquis (pentafluorofenilo), borato de tri (n-butyl) amonio tetraquis (3,5-bistrifluorometilfenilo), borato de N,N-dimetilanilinio tetraquis (pentafluorofenilo), borato de N,N-dietilanilinio tetraquis (pentafluorofenilo), borato de N,N-2,4,6-pentametilanilinio tetrakis (pentafluorofenilo), borato de N,N-dimetilanilinio tetraquis (3,5-bistrifluorometilfenilo), borato de diisopropilamonio tetraquis (pentafluorofenilo), borato de dicitlohexilamonio tetraquis (pentafluorofenilo), borato de trifenilfosfonio tetraquis (pentafluorofenilo), borato de tri (metilfenil) fosfonio tetraquis (pentafluorofenilo) y borato de tri (dimetilfenil) fosfonio tetraquis (pentafluorofenilo). Entre ellos, los más preferibles son borato de N,N-dimetilanilinio tetrakis (pentafluorofenilo), borato de trifenilmetil tetraquis (pentafluorofenilo) y tris (pentafluorofenil) borano. La proporción molar de metal del núcleo M:átomo de boro es preferentemente de 1:0,1~50, más preferentemente de 1:0,5~15.

Los compuestos de aluminio que son usables según la presente invención incluyen los compuestos de organo-aluminio representados por la Fórmula química (7)

35 [Fórmula química (7)]



En la Fórmula química (7), R^{42} representa alquilo (C1-C20); E representa un átomo de hidrógeno o un átomo de halógeno; r es un número entero entre 1 y 3; y R^{44} puede seleccionarse entre alquilo (C1-C20) y arilo (C6-C30).

40 Algunos ejemplos específicos que pueden usarse como el compuesto de aluminio incluyen compuestos de aluminio orgánico que incluyen trialquilaluminio, tales como trimetilaluminio, trietilaluminio, tripropilaluminio, triisobutilaluminio y trihexilaluminio; cloruro de dialquilaluminio tales como cloruro de dimetilaluminio, cloruro de dietilaluminio, cloruro de dipropilaluminio, cloruro de diisobutilaluminio y cloruro de dihexilaluminio; dicloruro de alquilaluminio tales como dicloruro de metilaluminio, dicloruro de etilaluminio, dicloruro de propilaluminio, dicloruro de isobutilaluminio y dicloruro de hexilaluminio; e hidruro dialquilaluminio tales como hidruro de dimetilaluminio, hidruro de dietilaluminio, hidruro de dipropilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio e hidruro de dihexilaluminio. Entre ellos, es preferible trialquilaluminio, es más preferible trietilaluminio o triisobutilaluminio. La proporción molar de metal del núcleo M:átomo de aluminio es preferentemente de entre 1:1 y 1:2.000, más preferentemente de entre 1:5 y 1:1.000.

La proporción molar de metal del núcleo M:átomo de boro:átomo de aluminio es preferentemente de 1:0,1~50:1~1.000, más preferentemente de 1:0,5~15:5~500.

50 2. Proceso de polimerización en solución

Dado que la polimerización de etileno de la presente invención se lleva a cabo en dos etapas, son necesarios dos reactores. Las dos etapas de polimerización se llevan a cabo para dar una amplia distribución del peso molecular.

El procedimiento para la preparación de un copolímero de etileno según la invención se lleva a cabo a una

temperatura de la reacción de 80 - 210 °C (fase (a)) y de 90 - 220 °C (fase (b)), bajo una presión de 20 - 500 atm.

En la fase (a), la polimerización se lleva a cabo en presencia de dicho catalizador o composición de catalizador, a una temperatura de entre 80 y 210 °C, más preferentemente de entre 80 y 150 °C bajo una presión de entre 20 y 500 atm, más preferentemente de entre 30 y 200 atm. Si la temperatura de la reacción es menor de 80 °C, el polímero apenas puede ser producido debido a que no se produciría la reacción debido a la precipitación con la insuficiente dispersión de los reactivos. Si es superior a los 210 °C, es imposible preparar un polímero que tenga un peso molecular predeterminado. Si la presión no está en el intervalo mencionado anteriormente, es difícil obtener un polímero que tenga el peso molecular deseado.

A continuación, en la fase (b), el polímero preparado en la fase (a) es copolimerizado con la α -olefina en presencia del mismo catalizador o composición de catalizador usado para la fase (a) a una temperatura de entre 90 y 220 °C, más preferentemente de entre 120 y 200 °C, bajo la misma presión que en la fase (a). Si la temperatura es menor de 90 °C, el polímero puede precipitar, o se prepara un polímero similar al obtenido en la fase (a) para eliminar el efecto de la polimerización multifásica. Si la temperatura es superior a los 220 °C, el peso molecular del polímero se hace demasiado bajo y deteriora sus propiedades físicas. Con respecto a la presión, se obtienen los correspondientes resultados, como en la fase (a).

Mientras tanto, la presente invención aspira a controlar las propiedades físicas de un copolímero de etileno que tiene un peso molecular uniforme y una distribución de densidad multimodal por medio de diferentes condiciones del procedimiento, tales como la cantidad de etileno o de hidrógeno incorporada en la fase (a) o (b), y la conversión. Particularmente, se pretende mejorar las propiedades físicas de la resina final, tales como la resistencia a la tracción y la resistencia al impacto, mediante la optimización de las moléculas en la estructura molecular por medio de una proporción predeterminada de polímero de alto molecular, de baja densidad en la fase (a). En la fase (b) después de (a), se usa el mismo catalizador de la composición de catalizador, pero la polimerización se lleva a cabo a una temperatura mayor para proporcionar un copolímero de etileno que tiene un intervalo diferente de peso molecular y densidad con respecto al polímero preparado en la fase (a). Debido a las características del catalizador de un metal de transición según la invención, el polímero resultante no podría ayudar a mostrar una estrecha distribución del peso molecular y distribución de densidad. Sin embargo, los amplios peso molecular y distribución de densidad deseados por el fabricante pueden ser obtenidos mediante un control a través de la reacción multifásica.

A lo largo de la reacción multifásica, la disposición de los reactores puede ser en serie o en paralelo

La Fig. 1 es una vista esquemática de los reactores dispuestos en serie, según una realización preferible de la presente invención. En referencia a la Fig. 1, los reactores en serie incluyen una bomba de alimentación de la etapa 1 (11), un refrigerante del suministro de la etapa 1 (12), un calentador del suministro (13) del reactor de la etapa 1, un reactor a baja temperatura de la etapa 1 (14), un suministro de catalizador (15) del reactor a baja temperatura de la etapa 1, un reactor a alta temperatura de la etapa 2 conectado en serie (16), un suministro de catalizador (17) del reactor a alta temperatura de la etapa 2, una bomba de alimentación (18) del reactor de la etapa 2, un refrigerante del suministro (19) del reactor de la etapa 2, un calentador del suministro (20) del reactor de la etapa 2, un suministro (21) del reactor de la etapa 2 y un suministro de hidrógeno (22).

Por lo tanto, la reacción en serie según la invención comprende suministrar los reactivos, excluyendo el catalizador, al reactor a baja temperatura de la etapa 1 (14), que está equipado con un controlador de la temperatura y que incluye el refrigerante del suministro (12) del reactor de la etapa 1 y el calentador del suministro (13) del reactor de la etapa 1 a través de la bomba de alimentación (11) del reactor de la etapa 1; suministrar el catalizador a través del suministro de catalizador (15) del reactor a baja temperatura de la etapa 1; y llevar a cabo la fase (a) a una temperatura menor que la de la etapa 2. El polímero obtenido a través de la fase (a) es suministrado directamente al reactor a alta temperatura de la etapa 2 conectado en serie (16) equipado con un refrigerante del suministro (19) del reactor de la etapa 2 y un calentador del suministro (20) del reactor de la etapa 2; el catalizador es suministrado a través del suministro de catalizador (17) del reactor a alta temperatura de la etapa 2; y los reactivos al suministro del reactor de la etapa 2 (21) a través de la bomba de alimentación (18) del reactor de la etapa 2, y el hidrógeno a través del suministro de hidrógeno (22); y la polimerización de la fase (b) se lleva a cabo a una temperatura mayor que la de la fase (a). Para los reactores conectados en serie, el sistema global del reactor está diseñado y controlado teniendo en consideración la conversión del etileno y la actividad catalítica en la reacción de la etapa 1.

La Fig. 2 es una vista esquemática de los reactores dispuestos en paralelo, según una realización preferible de la presente invención. En referencia a la Fig. 2, los reactores en paralelo incluyen una bomba de alimentación (31) del reactor a baja temperatura, una bomba de alimentación (32) del reactor a alta temperatura, un refrigerante del suministro (33) del reactor a baja temperatura, un calentador del suministro (34) del reactor a baja temperatura, un refrigerante del suministro (35) del reactor a alta temperatura, un calentador del suministro (36) del reactor a alta temperatura, un reactor a baja temperatura (37), un suministro de catalizador (38) del reactor a baja temperatura, un suministro de catalizador (39) del reactor a alta temperatura, un reactor a alta temperatura (40), una mezcladora en línea (41), un suministro (42) del reactor a alta temperatura y un suministro de hidrógeno (43).

Por lo tanto, la fase (a) de la reacción en los reactores en paralelo se lleva a cabo suministrando los reactivos (excluyendo el catalizador) a través de la bomba de alimentación (31) del reactor a baja temperatura hacia el reactor

a baja temperatura (37) (en el que la temperatura es controlada por el refrigerante del suministro (33) del reactor a baja temperatura y el calentador del suministro (34) del reactor a baja temperatura); y añadiendo el catalizador a través del suministro de catalizador (38) del reactor a baja temperatura.

5 Por separado de la fase (a), la reacción se lleva a cabo a una temperatura mayor que la de la fase (a), suministrando los reactivos (excluyendo el catalizador) a través de la bomba de alimentación (32) del reactor a alta temperatura al reactor a alta temperatura (40) (en el que la temperatura es controlada por el refrigerante del suministro (35) del reactor a alta temperatura y el calentador del suministro (36) del reactor a alta temperatura), y después a través del suministro (42) del reactor a alta temperatura, junto con un suministro de hidrógeno (43); y añadiendo el catalizador a través del suministro de catalizador (39) del reactor a alta temperatura. Los reactivos a baja temperatura y a alta temperatura se mezclan en la mezcladora en línea (41) para dar un copolímero homogéneo.

10 Para la reacción en dichos reactores en paralelo, se usa una mezcladora en línea para la mezcla homogénea de la solución de cada uno de los reactores, con objeto de proporcionar unas propiedades físicas uniformes del copolímero. Con el fin de obtener un copolímero homogéneo, puede emplearse cualquier unidad posible, tal como un tanque agitado, así como una mezcladora en línea.

15 En las etapas (a) y (b) de la presente invención, las cantidades preferibles de etileno y de uno o más comonómeros de α -olefina C3-C18 son del 60~99 % en peso de etileno y del 1~40 % en peso del comonómero de α -olefina, respectivamente. Cuando el contenido en etileno es menor de 60 %, las propiedades físicas se vuelven demasiado malas, dado que las propiedades deseadas del etileno no aparecen debido al bajo contenido en etileno. Si es mayor del 99 % en peso, podría reducirse el efecto del copolímero.

20 En las etapas (a) y (b), algunos ejemplos específicos del comonómero de α -olefina C3-C18 incluyen propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno y las mezclas de los mismos. Entre ellos, son más preferibles 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno o 1-deceno.

25 En las etapas (a) y (b), el disolvente orgánico preferido para la polimerización es un hidrocarburo C30-C20. Algunos ejemplos específicos de disolvente incluyen butano, isobuteno, pentano, hexano, heptano, octano, isooctano, nonano, decano, dodecano, ciclohexano, metilciclohexano, benceno, tolueno y xileno. Algunos ejemplos de un disolvente disponible comercialmente adecuado para el procedimiento son la serie de disolventes SK-ISOL, un tipo de disolvente de isoparafina. Por ejemplo, SK-ISOL E (disponible en SK Energy) es un disolvente hidrocarbonado alifático C8-C12 que tiene un intervalo de destilación de 117~137 °C.

30 Los copolímeros de etileno preparados según el procedimiento según la invención se caracterizan por que comprenden un 10~70 % en peso del polímero preparado en la fase (a) y un 30~90 % en peso del polímero preparado en la fase (b); y el polímero de la fase (a) tiene un IF de entre 0,001 y 2,0 g/10 min y una densidad de entre 0,860 y 0,925 g/cm³, y el polímero de la fase (b) es un copolímero de etileno que tiene un IF de entre 0,1 y 100,0 g/10 min y una densidad de entre 0,900 y 0,970 g/cm³.

35 En primer lugar, el polímero preparado en la fase (a) está contenido en una cantidad del 10~70 % en peso, preferentemente del 20~60 % en peso. Si el contenido en polímero de la fase (a) es menor del 10 % en peso, no se produciría la mejora en la resistencia al impacto. Si el contenido es superior al 70 % en peso, la transferencia se ve apreciablemente deteriorada cuando es procesado en película, de forma que es necesaria mucha energía para el procesado, con una baja productividad.

40 El peso molecular del polímero preparado en la fase (a), que se basa en la medición del IF (índice de fusión) según la ASTM D2839, es un IF de entre 0,001 y 2,0 g/10 min, más preferentemente de entre 0,005 y 1,0 g/10 min. Si el IF del polímero preparado en la fase (a) es menor de 0,001 g/10 min, el polímero preparado sería demasiado rígido, dando como resultado una mala procesabilidad. Si es mayor de 2,0 g/10 min, no aparecería una notable mejora en la propiedad física global del polímero, tal como la resistencia a la tracción y la resistencia al impacto. Según el informe de Tetsuya, Yoshigio, Takagi Hatori et al., 'High Performance PE100 Resin with Extraordinary Resistance of Slow Crack Growth' Plastics Pipes XIII Conference, 2007, es ventajoso polimerizar preferentemente la porción de mayor peso molecular con objeto de obtener una mejor dispersión de la porción por toda la resina, en un procedimiento multifásico para la preparación de un copolímero de etileno con una distribución multimodal del peso molecular.

45 La densidad del polímero producido en la fase (a) es de entre 0,860 y 0,925 g/cm³, más preferentemente de entre 0,880 y 0,915 g/cm³. Si la densidad es menor de 0,860 g/cm³, la película preparada tendría unas malas propiedades físicas. Si es superior a 0,925 g/cm³, la película sería demasiado rígida. El polímero preparado en la fase (a) sería una resina que tiene un bajo intervalo de densidad. Esto es para mejorar las propiedades físicas de la resina producida finalmente mediante la síntesis de la resina con una distribución uniforme del comonómero de copolimerización en la cadena polimérica por medio del catalizador de un metal de transición de sitio único, diferente al catalizador de Ziegler-Natta, que proporciona una distribución heterogénea del copolímero en la cadena polimérica.

55 Por otro lado, el polímero preparado en la fase (b) está contenido en una cantidad del 30~90 % en peso, más preferentemente del 40~80 % en peso. Si el contenido en polímero de la fase (b) es menor del 30 % en peso, la procesabilidad de la resina final (debido al elevado peso molecular, un copolímero de etileno de baja densidad

preparado en la fase (a) y la transparencia de la película son malas. Si el contenido es superior al 90 % en peso, el contenido en el polímero preparado en la fase (a) (que proporciona unas buenas propiedades físicas) es demasiado bajo, dando así como resultado una resistencia al medio ambiente, una resistencia al impacto, una resistencia a la tracción de la resina reducidas.

- 5 El peso molecular del polímero preparado en la fase (b), que se basa en la medición del IF (índice de fusión) según la ASTM D2839, es un IF de entre 0,1 y 100,0 g/10 min, más preferentemente de entre 0,3 y 50,0 g/10 min. Si el IF del polímero preparado en la fase (b) es menor de 0,1 g/10 min, el intervalo de peso molecular está solapado con el polímero preparado en la fase (a), de forma que la distribución del peso molecular no sería lo suficientemente amplia como para conseguir la ventaja de la reacción multifásica. Si es superior a 100 g/10 min, las propiedades físicas serían demasiado malas debido al bajo peso molecular.

- 10 La densidad del polímero producido en la fase (b) es preferentemente de entre 0,900 y 0,970 g/cm³. Si la densidad es menor de 0,900 g/cm³, la densidad está cubierta por el intervalo de densidad del polímero preparado en la fase (a), de forma que el efecto de la polimerización por etapas sería eliminado. Si es superior a 0,970 g/cm³, sería problemático debido a que la película preparada a partir del mismo es demasiado rígida. Por lo tanto, el intervalo de densidad del polímero preparado en la fase (a) y el del polímero de la fase (b) deberían estar ajustados para optimizar las propiedades físicas de la resina.

El copolímero de etileno preparado según el procedimiento inventivo incluye un copolímero de polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) que tiene una densidad de 0,910~0,940 g/cm³, y un copolímero de polietileno de densidad muy baja (VLDPE o ULDPE) que tiene una densidad de 0,900~0,910 g/cm³.

- 20 El copolímero de etileno preparado según el procedimiento inventivo tiene un índice de distribución del peso molecular de 2,8~30,0.

- La presente invención está diseñada para mejorar la procesabilidad de un copolímero de etileno preparado mediante el uso de un catalizador de sitio único convencional (caracterizado por una estrecha distribución del peso molecular), debido a la distribución bimodal del peso molecular del polímero a través del procedimiento de reacción multifásico. Para esto, el índice de distribución del peso molecular (el peso molecular medio en peso dividido por el peso molecular medio en número) del copolímero de etileno preparado usando el procedimiento y el catalizador según la invención está controlado para que esté en el intervalo de entre 2,8 y 30,0, con objeto de mejorar la procesabilidad así como las propiedades físicas.

- 30 Por lo tanto, los copolímeros de etileno preparados a través de la fase (a) y (b) descritos anteriormente pueden ser aquellos que tienen un índice de distribución del peso molecular de 2,8~3,0, preferentemente de 3,0~20. Cuando el índice de distribución del peso molecular está en el intervalo, la procesabilidad o las propiedades físicas de un copolímero de etileno pueden ser adecuadamente controladas, según se desee. Si el índice de distribución del peso molecular es menor de 2,8, no habría ninguna diferencia significativa cuando se use un único reactor y un catalizador de sitio único. Si es superior a 30,0, el efecto de controlar la densidad y el índice de distribución del peso molecular desaparece, dando como resultado una pobre mejora en la procesabilidad o en las propiedades físicas.

- Según la presente invención, el comonomero de etileno y de α -olefina C3-C18 (que son suministrados en la fase (a) o (b)) se disuelven en el disolvente antes de ser suministrados al reactor. Antes de la mezcla y la disolución, el etileno, el comonomero y el disolvente son sometidos a un procedimiento de purificación para eliminar las impurezas, incluyendo la humedad, el oxígeno, el monóxido de carbono y otras impurezas metálicas (que pueden actuar como un potencial veneno del catalizador). Las sustancias que se van a usar en dicha purificación incluyen tamices moleculares, aluminio activado y gel de sílice, como es bien conocido en el campo correspondiente.

- 40 Las sustancias que se van a incorporar en la fase (a) y (b) son enfriadas o calentadas a través de un procedimiento de intercambio de calor antes de ser suministradas. La temperatura en el interior del reactor es controlada a través de este procedimiento. Por lo tanto, el control de la temperatura del reactor es un procedimiento adiabático en el reactor sin ningún intercambio de calor a través de la pared del reactor. El control del calor de la reacción altera la temperatura de la corriente de disolvente en el reactor y la del caudal de monómero.

- Después de la fase (b) pueden suministrarse adicionalmente el etileno, el comonomero, el catalizador o el disolvente según la invención. La temperatura de estos componentes también está controlada a una temperatura predeterminada a través de un intercambio de calor. En general, el catalizador es suministrado por separado de las demás sustancias, preferentemente previamente mezclado con o disuelto en disolvente.

- 50 El peso molecular y la densidad de la fase son analizados después de la fase (b) [cuando el polímero es preparado a través de una reacción bi- o multifásica]; o las propiedades físicas de los polímeros preparados a través de etapas adicionales son analizadas tomando una muestra de la resina después de la fase (a), y se analizan las del polímero finalmente producido después de la fase (b) de forma que la densidad, el peso molecular de los polímeros, son analizados en cada etapa.

Para la medición de las propiedades físicas, pueden ser análogas a las propiedades físicas del polímero obtenido llevando a cabo la reacción de cada fase en un reactor individual en unas condiciones de polimerización idénticas

(tales como la temperatura y la presión, el disolvente, los reactivos, el catalizador y el tiempo de reacción). Por otro lado, las propiedades físicas del polímero sintetizado en cada fase pueden ser analizadas tomando una muestra y analizando las muestras del reactor de cada fase en la reacción multifásica.

- 5 Mientras tanto, el tiempo de residencia en la fase (a) o (b) está determinado por el volumen diseñado y la producción por tiempo para cada etapa. Con objeto de mantener las condiciones de funcionamiento con una homogeneidad en las sustancias, se requiere una apropiada agitación para la fase (a) y (b). Finalmente, el polímero de etileno o el copolímero de etileno preparado es recuperado a través de un apropiado procedimiento para la eliminación del disolvente.

Efectos ventajosos de la invención

- 10 Los copolímeros de etileno que tienen una distribución multimodal del peso molecular según la presente invención, que se preparan a través de una síntesis multifásica de etileno o de α -olefina, muestran el efecto de mejorar las propiedades físicas, así como la procesabilidad.

El procedimiento según la invención proporciona una elevada productividad y diversos usos que superan los inconvenientes resultantes de la mezcla con otros polímeros.

- 15 A partir de los copolímeros de etileno preparados a través de las etapas (a) y (b), pueden obtenerse artículos moldeados usados como película por soplado, película por vaciado, moldeo por inyección, moldeo por soplado o tubería.

- 20 La película puede formarse como una película por soplado o una película por vaciado para proporcionar una película monocapa o multicapa para envases. Pueden ser aplicadas para el uso para películas de retracción, películas para envases pesados, películas para envases de congelación, películas para un envasado automático, cintas de embalaje o bolsas.

Breve descripción de los dibujos

Los anteriores y otros objetos, características y ventajas de la presente invención serán evidentes a partir de la siguiente descripción de las realizaciones preferidas, dada junto con los dibujos anexos:

- 25 La Figura 1 es una vista esquemática de los reactores en serie según una realización preferible de la presente invención.
La Figura 2 es una vista esquemática de los reactores en paralelo según una realización preferible de la presente invención.
30 La Figura 3 muestra la curva de distribución del peso molecular de un copolímero de etileno según el Ejemplo 2 de la presente invención.

[Descripción detallada de los elementos principales]

- 11: bomba de alimentación del reactor de la etapa 1
12: refrigerante del suministro del reactor de la etapa 1
13: calentador del suministro del reactor de la etapa 1
35 14: reactor a baja temperatura de la etapa 1
15: suministro de catalizador del reactor a baja temperatura de la etapa 1
16: reactor a alta temperatura de la etapa 2 conectado en serie
17: suministro de catalizador del reactor a alta temperatura de la etapa 2
18: bomba de alimentación del reactor de la etapa 2
40 19: refrigerante del suministro del reactor de la etapa 2
20: calentador del suministro del reactor de la etapa 2
21: suministro del reactor de la etapa 2
22: suministro de hidrógeno
31: bomba de alimentación del reactor a baja temperatura
45 32: bomba de alimentación del reactor a alta temperatura
33: refrigerante del suministro del reactor a baja temperatura
34: calentador del suministro del reactor a baja temperatura
35: refrigerante del suministro del reactor a alta temperatura
36: calentador del suministro del reactor a alta temperatura
50 37: reactor a baja temperatura
38: suministro de catalizador del reactor a baja temperatura
39: suministro de catalizador del reactor a alta temperatura
40: reactor a alta temperatura
41: mezcladora en línea
55 42: suministro del reactor de la etapa 2
43: suministro de hidrógeno

Mejor modo de llevar a cabo la invención

En lo sucesivo se describirá la presente invención con detalle con referencia a los Ejemplos.

5 Salvo que esté especificado de otro modo, todos los experimentos para la síntesis de los ligandos y de los catalizadores se llevaron a cabo en una atmósfera de nitrógeno con una técnica habitual de Schlenk o de caja seca, y los disolventes orgánicos se usaron después de haber sido secados a través de un reflujo sobre sodio metálico y benzofenona, y después destilados inmediatamente antes de su uso. Los análisis de RMN ¹H de los ligandos y de los catalizadores así sintetizados se llevaron a cabo usando un espectrómetro Varian Mercury a 300 MHz a la temperatura ambiente.

10 Como disolvente para la polimerización, se pasó ciclohexano a través de un tubo relleno con catalizador Q-5 (de BASF), gel de sílice y alúmina activada, secuencialmente, y se burbujeó con nitrógeno de una elevada pureza para eliminar suficientemente la humedad, el oxígeno y otros venenos del catalizador.

Mediante el uso del polímero así obtenido, se preparó una película procesada con un dispositivo de moldeo en película por soplado y un dispositivo de moldeo por vaciado. Los polímeros y la película así obtenidos se analizaron mediante los procedimientos descritos a continuación.

15 1. Índice del flujo de fusión (IF)

El IF se midió según la ASTM D 2839.

2. Densidad

La densidad se midió usando una columna de gradiente de densidad, según la ASTM D 1505.

3. Análisis de la temperatura de fusión (T_m)

20 La T_m se midió en la segunda condición de calentamiento a una velocidad de 10 °C/min en presencia de una atmósfera de nitrógeno mediante un Dupont DSC2910.

4. Peso molecular y distribución del peso molecular

25 El peso molecular se midió a 135 °C a una velocidad de 1,0 ml/min en presencia del disolvente 1,2,3-triclorobenceno usando un PL210 GPC equipado con PL Mixed-BX2 + preCol. El peso molecular se calibró usando patrones de poliestireno PL.

5. Resistencia a la tracción

La resistencia a la tracción se midió según la ASTM D638.

6. Resistencia al impacto

La resistencia al impacto se midió según la ASTM D1709.

30 7. Turbidez

La turbidez se midió según la ASTM D1003.

8. Termosellado

35 Los copolímeros de etileno obtenidos en los Ejemplos y en los Ejemplos comparativos fueron procesados en película. Se solaparon láminas de la película y se adhirieron bajo una presión de 2 kg/cm² durante 1 segundo a una temperatura dada. Se midió la resistencia a la tracción de la muestra adherida. Si no es menor de 1.500 g, se determinó la temperatura en la adhesión como el termosellado. Por lo tanto, cuanto menor fuera el valor, menos energía se consumía, mostrando una elevada resistencia en el momento de su uso después del procedimiento de adhesión.

9. Carga de procesado

40 Mientras se procesa un producto por medio de un extrusor con 35 mm de diámetro, se midió el valor real aplicado al motor del extrusor como la carga de procesado.

10. Propiedad física de la tubería

45 Con objeto de determinar la idoneidad y la ventaja de la resina producida para su uso como una tubería, la resina fue procesada en una tubería (diámetro externo = 16 mm, espesor = 1,45 mm), y se midió la resistencia al crecimiento lento de una fisura según la ISO 13479.

5 Todos los procedimientos pertinentes de los Ejemplos se llevaron a cabo mediante un procedimiento de polimerización continua en solución, como se describe a continuación. En el procedimiento se proporcionó de forma continua el caudal de cualquier disolvente, monómero o catalizador. Los productos de la reacción, incluyendo los polímeros, el disolvente aislado y las sustancias sin reaccionar, también fueron eliminados de forma continua. Todos los caudales de suministro se hicieron pasar a través de un medio de adsorción conocido convencionalmente antes de ser suministrados al reactor para aumentar la pureza. Durante este procedimiento se retiran las impurezas (agua, oxígeno o monóxido de carbono) como veneno del catalizador. Todos los materiales de partida se almacenaron y se usaron en una atmósfera de nitrógeno de elevada pureza.

10 El procedimiento de polimerización según la invención se lleva a cabo en dos reactores conectados secuencialmente en serie, o en dos reactores conectados en paralelo. En el caso de la conexión en serie, un primer reactor tiene un volumen interno de 500 ml, y está conectado secuencialmente a un segundo reactor con un volumen de 1000 ml a través de una tubería. En el caso de la conexión en paralelo, un reactor de 500 ml está conectado con un reactor de 650 ml. Cada reactor está diseñado de forma que se le pueda suministrar el disolvente, los monómeros, los comonómeros, el hidrógeno y el catalizador.

15 El catalizador que va a ser suministrado al reactor según la invención es una composición de catalizador que contiene un catalizador de sitio único representado por la Fórmula química (1), y el catalizador es aplicado de forma habitual a las reacciones de la primera y la segunda etapa de todos los Ejemplos.

20 Como cocatalizador se usó un activador iónico que contiene boro y un compuesto de alquilaluminio según la presente invención. Específicamente, en los Ejemplos se usó opcionalmente triisobutilaluminio como el alquilaluminio y borato de trifenilmetilinio tetrakis pentafluorofenilo como el activador iónico. El catalizador y el cocatalizador fueron suministrados a primer y al segundo reactor en forma de su solución disuelto en tolueno.

25 El procedimiento de polimerización según la invención se lleva a cabo en un disolvente de ciclohexano bajo una presión de 110 kg/cm². El etileno se disuelve en el ciclohexano, antes de ser suministrado al reactor de polimerización, a una temperatura de 23 °C bajo una presión de 30 kg/cm². El comonómero, junto con el etileno, también se disuelve en el disolvente antes de ser suministrado al reactor de polimerización. Según se produce la reacción, la conversión del etileno es controlada por medio de la concentración de catalizador, la temperatura de la reacción y la actividad catalítica.

Preparación del catalizador

[Ejemplo de preparación 1]

30 Síntesis de cloruro de bis (2-fenil-4-fluorofenoxi) (pentametilciclopentadienil) titanio (IV)

En éter dietílico (80 ml) se disolvió 2-fenil-4-fluorofenol (1,90 g, 10,09 mmol) y se añadió lentamente butil-litio (4,8 ml) (en hexano 2,5 M) gota a gota al mismo a 0 °C. Después de hacer reaccionar durante 5 horas a la temperatura ambiente, se añadió lentamente una solución de (triclora) (pentametilciclopentadienil) titanio (IV) (1,64 g, 5,5 mmol) en 10 ml de éter dietílico gota a gota al mismo a -78 °C. La mezcla se agitó a la temperatura ambiente durante 12 horas, y se filtró y se evaporó para eliminar los volátiles. La recristalización en una mezcla de tolueno/hexano a -35 °C dio un sólido de color naranja (2,54 g).

Rendimiento: 85 %

RMN ¹H (C₆D₆) δ = 1,46 (s, 15H), 6,65 ~ 7,57 (m, 8H).

[Ejemplo de preparación 2]

40 Síntesis de cloruro de bis (4-metil-2- (2'-isopropilfenil) fenoxi) (pentametilciclopentadienil) titanio (IV)

En tolueno (20 ml) se disolvieron 4-metil-2- (2'-isopropilfenil) fenol (2 g, 8,8 mmol) e hidruro de sodio (636 mg, 26,5 mmol), y la mezcla se hizo reaccionar a reflujo durante 4 horas. A continuación, la mezcla de reacción se enfrió hasta la temperatura ambiente, y se añadió lentamente una solución de tricloruro de (pentametilciclopentadienil) titanio (IV) (1,15 g, 4,0 mmol) disuelto en 5 ml de tolueno gota a gota a la misma. La mezcla resultante se hizo reaccionar a reflujo durante 24 horas. Cuando se completó la reacción, se eliminaron las sustancias volátiles y el residuo se lavó con hexano purificado. La recristalización en hexano a -35 °C, y un secado a presión reducida dio un sólido de color naranja (1,65 g).

Rendimiento 61 %

RMN ¹H (C₆D₆) δ = 0,96 - 1,07 (m, 6H), 1,54 (s, 15H), 1,72 (s, 3H), 2,76 (m, 1H), 6,76 - 7,27 (m, 7H) ppm

50 [Ejemplo de preparación 3]

Síntesis de cloruro de bis (2-fenilfenoxi) (pentametilciclopentadienil) titanio (IV)

En un matraz seco se disolvió 2-fenilfenol (1,72 g, 10,1 mmol, Aldrich al 99 %) en 40 ml de tolueno. La solución se enfrió hasta 0 °C con una agitación exhaustiva, y se añadió lentamente n-butil-litio (4,8 ml, 2,5 M en hexano, Aldrich) al mismo. Después de mantener la temperatura durante 1 hora, se añadió lentamente una solución de tricloruro de

pentametilciclopentadienil titanio (1,64 g, 55 mmol) disuelto en 10 ml de tolueno al mismo. Después de mantener la temperatura durante 1 hora, la temperatura se elevó hasta la temperatura ambiente, y la mezcla de reacción se agitó durante 1 hora adicional. La temperatura del reactor se elevó hasta 90 °C, y la reacción se llevó a cabo durante 12 horas. La mezcla se filtró, se evaporó para eliminar los volátiles y se recrystalizó en un disolvente mixto de tolueno/hexano a -35 °C para obtener un sólido de color naranja (2,3 g).

Rendimiento: 75 %

RMN ¹H (C₆D₆) δ = 1,54 (s, 15H), 6,74 ~ 7,16 (m, 9H) ppm

[Ejemplo de preparación 4]

Síntesis de 2-isopropil-6-fenilfenol

10 A un matraz cargado con 2-bromo-6-isopropilanol (1,98 g, 8,64 mmol), ácido fenilborónico (2,10 g, 17,28 mmol), acetato de paladio (96 mg, 0,43 mmol), trifenilfosfina (0,225 g, 0,86 mmol) y fosfato de potasio (11 g, 51,84 mmol), se añadió una mezcla de agua (8 ml) y dimetoxietano (32 ml), y la mezcla resultante se calentó a reflujo durante 12 horas. Después de enfriar hasta la temperatura ambiente, se cargaron cloruro de amonio acuoso (15 ml) y éter dietílico (30 ml) en el mismo. La capa orgánica se aisló y el residuo se extrajo con éter dietílico. La capa orgánica

15 combinada se secó sobre sulfato de magnesio y se evaporó para retirar los volátiles, para obtener el 2-isopropil-6-fenilanol en forma de un sólido de color gris (2 g). El anisol obtenido (sin ninguna purificación adicional) se disolvió en cloruro de metileno (15 ml) y se añadieron gota a gota 12 ml de una solución de tribromuro de boro (1 M en cloruro de metileno) al mismo a -78 °C. La reacción se llevó a cabo durante 12 horas mientras se elevaba lentamente la temperatura hasta la temperatura ambiente. Cuando se completó la reacción se añadió una mezcla de

20 agua (15 ml) y éter dietílico (30 ml) al mismo. Después de aislar la capa orgánica, la capa acuosa se extrajo con éter dietílico (15 ml x 3). La capa orgánica combinada se secó y se evaporó a presión reducida para retirar los volátiles. El residuo se purificó a través de una columna en gel de sílice usando un disolvente mixto de hexano y cloruro de metileno para obtener el 2-isopropil-6-fenilfenol (1,72 g) en forma de un sólido de color blanco.

Rendimiento: 94 %

25 RMN ¹H (CDCl₃) δ = 1,307 (d, 6H), 3,45 (m, 1H), 5,09 (s, 1H), 6,95 - 7,43 (m, 8H) ppm

Síntesis de (dicloro) (pentametilciclopentadienil) (2-isopropil-6-fenilfenoxi) titanio (IV)

Se sometió una solución de 2-isopropil-6-fenilfenol (700 mg, 3,28 mmol) e hidruro de sodio (236 mg, 9,84 mmol) en tolueno (10 ml) a una reacción a reflujo durante 4 horas. Después la mezcla se enfrió hasta la temperatura ambiente, y se añadió lentamente gota a gota una solución de (tricloro) (pentametilciclopentadienil) titanio (IV) (930 mg, 3,21

30 mmol) disuelto en tolueno (5 ml) a la misma. La mezcla resultante se hizo reaccionar a reflujo durante 24 horas. Cuando se completó la reacción, se eliminaron las sustancias volátiles de la misma, y el residuo se lavó con hexano purificado. La recrystalización en un disolvente mixto de tolueno/hexano a -35 °C, seguida de una filtración y un secado a presión reducida, dio un sólido de color rojo (1,0 g).

Rendimiento: 64 %

35 RMN ¹H (C₆D₆) δ = 1,324 (d, 6H), 1,63 (s, 15H), 3,53 (m, 1H), 7,05 - 7,66 (m, 8H) ppm

[Ejemplo de preparación 5]

Síntesis de 2-bifenilfenol

A un matraz cargado con 2-bromoanol (1,62 g, 8,64 mmol), ácido 4-bifenilborónico (2,57 g, 12,96 mmol), acetato de paladio (96 mg, 0,43 mmol), trifenilfosfina (0,225 g, 0,86 mmol) y fosfato de potasio (11 g, 51,84 mmol), se añadió

40 una mezcla de agua (8 ml) y dimetoxietano (32 ml), y la mezcla resultante se calentó a reflujo durante 12 horas. Después de enfriar hasta la temperatura ambiente, se cargaron cloruro de amonio acuoso (15 ml) y éter dietílico (30 ml) en el mismo. La capa orgánica se aisló y el residuo se extrajo con éter dietílico. La capa orgánica combinada se secó sobre sulfato de magnesio y se evaporó para retirar los volátiles, para obtener el 2-bifenilanol en forma de un sólido de color gris (2,0 g). El anisol obtenido (sin ninguna purificación adicional) se disolvió en cloruro de metileno

45 (15 ml), y se añadieron 12 ml de una solución de tribromuro de boro (1 M en cloruro de metileno) gota a gota al mismo a -78 °C. La reacción se llevó a cabo durante 12 horas mientras se elevaba lentamente la temperatura hasta la temperatura ambiente. Cuando se completó la reacción, se añadió una mezcla de agua (15 ml) y éter dietílico (30 ml) al mismo. Después de aislar la capa orgánica, la capa acuosa se extrajo con éter dietílico (15 ml x 3). La capa orgánica combinada se secó y se evaporó a presión reducida para retirar los volátiles. El residuo se purificó a través

50 de una columna en gel de sílice usando un disolvente mixto de hexano y cloruro de metileno, para obtener el 2-bifenilfenol (1,8 g) en forma de un sólido de color blanco.

Rendimiento: 85 %

RMN ¹H (CDCl₃) δ = 5,29 (s, 1H), 6,95 - 7,75 (m, 13H) ppm

Síntesis de (dicloro) (2-bifenilfenoxi) titanio (IV)

55 Una solución de 2-bifenilfenol (700 mg, 2,84 mmol) e hidruro de sodio (204 mg, 8,52 mmol) en tolueno (10 ml) se sometió a una reacción a reflujo durante 4 horas. Después la mezcla se enfrió hasta la temperatura ambiente, y se añadió lentamente gota a gota una solución de (tricloro) (pentametilciclopentadienil) titanio (IV) (820 mg, 2,83 mmol) disuelto en tolueno (5 ml) a la misma. La mezcla resultante se hizo reaccionar a reflujo durante 24 horas. Cuando se

completó la reacción, se eliminaron las sustancias volátiles de la misma y el residuo se lavó con hexano purificado. La recristalización en un disolvente mixto de tolueno/hexano a -35 °C, seguida de una filtración y un secado a presión reducida, dio un sólido de color rojo (0,9 g).

Rendimiento: 64 %

5 RMN ¹H (C₆D₆) δ = 1,65 (s, 15H), 6,65 - 7,89 (m, 13H) ppm

[Ejemplo de preparación 6]

Síntesis de (dicloro) (pentametilciclopentadienil) (2-9',9"-dimetilfluoren-2'-il) fenoxi) titanio (IV)

Síntesis de 2-bromo-9,9'-dimetilfluoreno

10 Se cargó un matraz de fondo redondo de 1000 ml de tres cuellos con 2-bromofluoreno (25 g, 102,0 mmol), yodometano (43,4 g, 306,0 mmol) y DMSO (300 ml), y la mezcla se agitó en una atmósfera de nitrógeno para obtener una disolución completa. Se añadió lentamente gota a gota una solución de terc-butóxido de potasio (32,1 g, 285,6 mmol) disuelto en DMSO (400 ml) al mismo. Después de agitar a la temperatura ambiente durante 12 horas, se continuó la agitación a 80 °C durante 1 hora. La temperatura se redujo de nuevo hasta la temperatura ambiente y la mezcla de reacción se mezcló con agua (1000 ml) y se extrajo con n-hexano. La mezcla orgánica se lavó tres

15 veces con agua destilada y se secó sobre sulfato de magnesio anhidro (MgSO₄) para eliminar la humedad. Después de la evaporación del disolvente usando un evaporador rotatorio, el residuo se purificó a través de una cromatografía en columna en gel de sílice usando n-hexano. La recristalización en n-hexano dio el 2-bromo-9,9'-dimetilfluoreno (27,0 g, rendimiento: 96,9 %) en forma de un sólido de color blanco.

20 RMN ¹H (CDCl₃) δ = 1,65 (s, 6H), 7,35 - 7,39 (m, 2H), 7,44 - 7,50 (m, 2H), 7,58 - 7,62 (m, 2H), 7,72 - 7,73 (m, 1H) ppm

Síntesis de 2-(2"-metoxifenil)-9,9'-dimetilfluoreno

25 En un matraz cargado con 2-bromo-9,9'-dimetilfluoreno (27,0 g, 98,8 mmol), ácido 2-metoxifenilborónico (18,0 g, 118,6 mmol), acetato de paladio (0,13 g, 0,6 mmol), trifenilfosfina (0,94 g, 3,6 mmol) y fosfato de potasio (40,9 g, 177,9 mmol), se añadió una mezcla de agua (70 ml) y dimetoxietano (150 ml), y la mezcla resultante se calentó a reflujo durante 6 horas. Después de enfriar hasta la temperatura ambiente, se cargaron cloruro de amonio acuoso (150 ml) y éter dietílico (200 ml) en el mismo. La capa orgánica se aisló y el residuo se extrajo con éter dietílico. La capa orgánica combinada se secó sobre sulfato de magnesio y se evaporó para retirar los volátiles. La purificación a través de una cromatografía en columna en gel de sílice (eluyente: hexano) dio el 2-(2"-metoxifenil)-9,9'-dimetilfluoreno (28,0 g, rendimiento: 94,0 %) en forma de un producto sólido.

30 RMN ¹H (CDCl₃) δ = 1,56 (s, 6H), 3,88 (s, 3H), 7,04 - 7,06 (d, 1H), 7,08 - 7,11 (t, 1H), 7,33 - 7,39 (m, 3H), 7,43 - 7,45 (d, 1H), 7,47 - 7,48 (d, 1H), 7,56 - 7,58 (d, 1H), 7,63 (s, 1H), 7,76 - 7,84 (t, 2H) ppm

Síntesis de 2-(9',9"-dimetilfluoren-2'-il) fenol

35 En cloruro de metileno (400 ml) se disolvió 2-(2"-metoxifenil)-9,9'-dimetilfluoreno (25,0 g, 83,2 mmol) y se añadieron gota a gota 100 ml de una solución de tribromuro de boro (1 M en cloruro de metileno) al mismo a -78 °C. La reacción se llevó a cabo durante 3 horas mientras se elevaba lentamente la temperatura hasta la temperatura ambiente. Cuando se completó la reacción, se añadió una mezcla de hielo (150 g) y éter dietílico (300 ml) a la misma. Después de aislar la capa orgánica, la capa acuosa se extrajo con éter dietílico. La capa orgánica combinada se secó sobre sulfato de magnesio, y se evaporó para retirar los volátiles. El residuo se purificó a través de una cromatografía en columna en gel de sílice usando un disolvente mixto de hexano y cloruro de metileno, para obtener

40 el 2-(9',9"-dimetilfluoren-2'-il) fenol (18,0 g, rendimiento: 75,5 %) en forma de un sólido de color blanco. RMN ¹H (CDCl₃) δ = 1,55 (s, 6H), 7,04 - 7,07 (m, 2H), 7,30 - 7,40 (m, 4H), 7,47 - 7,50 (m, 2H), 7,55 (s, 1H), 7,78 - 7,80 (d, 1H), 7,85 - 7,87 (d, 1H) ppm

Síntesis de (dicloro) (pentametilciclopentadienil) (2-(9',9"-dimetilfluoren-2'-il) fenoxi) titanio (IV)

45 A una solución de 2-(9',9"-dimetilfluoren-2'-il) fenol (5,0 g, 17,1 mmol) disuelto en 200 ml de tolueno, se inyectó lentamente n-butil-litio (2,5 M en hexano, 6,9 ml) a -78 °C. Después de agitar la mezcla a la temperatura ambiente durante 12 horas, la mezcla de reacción se enfrió hasta -78 °C, y se añadió lentamente una solución de tricloruro de (pentametilciclopentadienil) titanio (IV) (4,7 g, 16,3 mmol) disuelto en 100 ml de tolueno a la misma, y la reacción se continuó a la temperatura ambiente durante 12 horas. Cuando se completó la reacción, la mezcla de reacción se filtró a través de celita y el disolvente se eliminó. La recristalización en tolueno y hexano purificados a -35 °C, seguida de una filtración y un secado a presión reducida, dio el (dicloro) (pentametilciclopentadienil) (2-(9',9"-dimetilfluoren-2'-il) fenoxi) titanio (IV) (5,6 g) (rendimiento: 63,9 %) en forma de un sólido de color rojo.

50 RMN ¹H (C₆D₆) δ = 1,61 (s, 6H), 1,77 (s, 15H), 7,03 - 7,05 (t, 1H), 7,16 - 7,19 (t, 1H), 7,32 - 7,34 (m, 2H), 7,37 - 7,39 (d, 1H), 7,42 - 7,44 (d, 1H), 7,46 - 7,47 (d, 1H), 7,71 - 7,77 (m, 3H), 7,82 - 7,84 (d, 1H) ppm

Masa (modo APCI, m/z): 539,4

55 [Ejemplo de preparación 7]

Síntesis de (cloro) (pentametilciclopentadienil) (bis (2-(9',9"-dimetilfluoren-2'-il) fenoxi)) titanio (IV)

A una solución de 2-(9',9"-dimetilfluoren-2'-il) fenol (5,0 g, 17,1 mmol) disuelto en 200 ml de tolueno, se inyectó lentamente n-butil-litio (2,5 M en hexano, 6,9 ml) a -78 °C. Después de agitar la mezcla a la temperatura ambiente durante 12 horas, la mezcla de reacción se enfrió hasta -78 °C, y se añadió lentamente una solución de tricloruro de (pentametilciclopentadienil) titanio (IV) (2,3 g, 8,0 mmol) disuelto en 100 ml de tolueno a la misma, y la reacción se continuó a 80 °C durante 12 horas. Cuando se completó la reacción, la mezcla de reacción se filtró a través de celita, y el disolvente se eliminó. La recristalización en tolueno y hexano purificados a -35 °C, seguida de una filtración y un secado a presión reducida, dio el (cloro) (pentametilciclopentadienil) (bis (2-(9',9"-dimetilfluoren-2'-il) fenoxi) titanio (IV) (3,5 g) (rendimiento: 55,8 %) en forma de un sólido de color naranja.

RMN ¹H (C₆D₆) δ = 1,54 (s, 6H), 1,61 (s, 6H), 1,65 (s, 15H), 7,01 - 7,04 (t, 2H), 7,21 - 7,24 (t, 2H), 7,33 - 7,36 (m, 4H), 7,39 - 7,41 (t, 4H), 7,44 - 7,46 (m, 2H), 7,65 (s, 2H), 7,73 - 7,757 (t, 2H), 7,82 - 7,88 (m, 4H) ppm

Masa (modo APCI, m/z): 789,3

[Ejemplo de preparación 8]

Síntesis de (dicloro) (pentametilciclopentadienil) (2-(9'H-fluoren-2'-il) fenoxi) titanio (IV)15 Síntesis de 2-(2'-metoxifenil) 9H-dimetilfluoreno

En un matraz cargado con 2-bromo-9H-fluoreno (10,0 g, 40,8 mmol), ácido 2-metoxifenilborónico (7,4 g, 49,0 mmol), acetato de paladio (0,055 g, 0,245 mmol), trifenilfosfina (0,44 g, 1,4 mmol) y fosfato de potasio (2,0 g, 95,5 mmol), se añadió una mezcla de agua (33 ml) y dimetoxietano (100 ml), y la mezcla resultante se calentó a reflujo durante 6 horas. Después de enfriar hasta la temperatura ambiente, se cargaron cloruro de amonio acuoso (100 ml) y éter dietílico (150 ml) en el mismo. La capa orgánica se aisló y el residuo se extrajo con éter dietílico. La capa orgánica combinada se secó sobre sulfato de magnesio y se evaporó para retirar los volátiles. La purificación a través de una cromatografía en columna en gel de sílice (eluyente: hexano) dio el 2-(2'-metoxifenil)-9H-dimetilfluoreno (10,0 g, rendimiento: 90,0 %) en forma de un producto sólido.

RMN ¹H (CDCl₃) δ = 3,87 (s, 3H), 3,98 (s, 2H), 7,04 - 7,05 (d, 1H), 7,07 - 7,10 (t, 1H), 7,32 - 7,42 (m, 4H), 7,57 - 7,59 (d, 2H), 7,74 (s, 1H), 7,83 - 7,86 (t, 2H) ppm

Síntesis de 2-(9'H-fluoren-2'-il) fenol

En cloruro de metileno (200 ml) se disolvió 2-(2'-metoxifenil)-9H-dimetilfluoreno (10,0 g, 36,7 mmol) y se añadieron gota a gota 44 ml de una solución de tribromuro de boro (1 M en cloruro de metileno) al mismo a -78 °C. La reacción se llevó a cabo durante 3 horas mientras se elevaba lentamente la temperatura hasta la temperatura ambiente. Cuando se completó la reacción, se añadió una mezcla de hielo (150 g) y éter dietílico (200 ml) a la misma. Después de aislar la capa orgánica, la capa acuosa se extrajo con éter dietílico. La capa orgánica combinada se secó sobre sulfato de magnesio, y se evaporó para retirar los volátiles. El residuo se purificó a través de una cromatografía en columna en gel de sílice usando un disolvente mixto de hexano y cloruro de metileno para obtener el 2-(9'H-fluoren-2'-il) fenol (7,0 g, rendimiento: 73,8 %) en forma de un producto de color blanco.

RMN ¹H (CDCl₃) δ = 3,96 (s, 2H), 7,00 - 7,02 (m, 2H), 7,25 - 7,35 (m, 3H), 7,39 - 7,42 (t, 1H), 7,47 - 7,49 (d, 1H), 7,56 - 7,58 (d, 1H), 7,64 (s, 1H), 7,81 - 7,83 (d, 1H), 7,88 - 7,89 (d, 1H) ppm

Síntesis de (dicloro) (pentametilciclopentadienil) (2-(9'H-fluoren-2'-il) fenoxi) titanio (IV)

A una solución de 2-(9'H-fluoren-2'-il) fenol (4,4 g, 17,0 mmol) disuelto en 200 ml de tolueno, se inyectó lentamente n-butil-litio (2,5 M en hexano, 6,9 ml) a -78 °C. Después de agitar la mezcla a la temperatura ambiente durante 12 horas, la mezcla de reacción se enfrió hasta -78 °C, y se añadió lentamente una solución de tricloruro de (pentametilciclopentadienil) titanio (IV) (4,7 g, 16,3 mmol) disuelto en 100 ml de tolueno a la misma, y la reacción se continuó a la temperatura ambiente durante 12 horas. Cuando se completó la reacción, la mezcla de reacción se filtró a través de celita y el disolvente se eliminó. La recristalización en tolueno y hexano purificados a -35 °C, seguida de una filtración y un secado a presión reducida, dio el (dicloro) (pentametilciclopentadienil) (2-(9'H-fluoren-2'-il) fenoxi) titanio (IV) (5,9 g) (rendimiento: 71,0 %) en forma de un sólido de color rojo.

RMN ¹H (C₆D₆) δ = 1,72 (s, 15H), 3,94 (s, 2H), 7,05 - 7,18 (m, 2H), 7,36 - 7,38 (m, 2H), 7,44 - 7,46 (m, 2H), 7,48 - 7,50 (d, 1H), 7,65 - 7,66 (d, 1H), 7,81 - 7,82 (d, 1H), 7,86 - 7,87 (d, 1H), 7,98 (1, 1H) ppm

Masa (modo APCI, m/z): 511,3

[Ejemplo de preparación 9]

50 Síntesis de (dicloro) (pentametilciclopentadienil) (1-fenilnaftalen-2-iloxi) titanio (IV)Síntesis de 1-bromo-2-metoxinaftaleno

En un matraz de fondo redondo de 500 ml de tres cuellos se cargó 1-bromonaftalen-2-ol (30,0 g, 134,5 mmol), hidróxido de potasio (KOH) (11,3 g, 201,7 mmol) y DMSO (300 ml), y la mezcla se agitó en una atmósfera de nitrógeno durante 10 minutos. Después de enfriar la mezcla usando un baño de agua y hielo, se añadió lentamente

gota a gota yodometano (28,6 g, 201,7 mmol) al mismo. Después, la mezcla resultante se agitó en una atmósfera de nitrógeno a la temperatura ambiente durante 12 horas, y después a 50 °C durante 1 hora. Después de enfriar hasta la temperatura ambiente, la mezcla de reacción se mezcló con agua (500 ml) y se extrajo con éter dietílico. La mezcla orgánica se lavó tres veces con agua destilada y se secó sobre sulfato de magnesio anhidro (MgSO₄).

5 Después de eliminar el disolvente usando un evaporador rotatorio, el residuo se purificó a través de una cromatografía en columna en gel de sílice (eluyente: n-hexano) para obtener el 1-bromo-2-metoxinaftaleno (22,0 g, rendimiento: 69,0 %) en forma de un sólido de color blanco.

RMN ¹H (CDCl₃) δ = 4,07 (s, 3H), 7,30 - 7,32 (d, 1H), 7,41 - 7,44 (t, 1H), 7,58 - 7,61 (t, 1H), 7,81 - 7,86 (m, 2H), 8,25 - 8,26 (d, 1H) ppm

10 Síntesis de 2-metoxi-1-fenilnaftaleno

A un matraz cargado con 1-bromo-2-metoxinaftaleno (20,0 g, 84,4 mmol), ácido fenilborónico (11,3 g, 92,8 mmol), acetato de paladio (0,10 g, 0,46 mmol), trifenilfosfina (0,85 g, 2,78 mmol) y fosfato de potasio (40,9 g, 177,9 mmol), se añadió una mezcla de agua (60 ml) y dimetoxietano (120 ml), y la mezcla resultante se calentó a reflujo durante 6 horas. Después de enfriar hasta la temperatura ambiente, se cargaron cloruro de amonio acuoso (150 ml) y éter dietílico (200 ml) en el mismo. La capa orgánica se aisló y el residuo se extrajo con éter dietílico. La capa orgánica combinada se secó sobre sulfato de magnesio y se evaporó para retirar los volátiles. La purificación a través de una cromatografía en columna en gel de sílice (eluyente: hexano) dio el 2-metoxi-1-fenilnaftaleno (13,0 g, rendimiento: 66 %) en forma de un líquido incoloro.

15 RMN ¹H (CDCl₃) δ = 3,87 (s, 3H), 7,35 - 7,47 (m, 6H), 7,52 - 7,55 (m, 3H), 7,85 - 7,87 (d, 1H), 7,91 - 7,93 (d, 1H) ppm

20 Síntesis de 1-fenilnaftalen-2-ol

En cloruro de metileno (300 ml) se disolvió 2-metoxi-1-fenilnaftaleno (13,0 g, 55,5 mmol), y se añadieron gota a gota al mismo 670 ml de una solución de tribromuro de boro (1 M en cloruro de metileno) a -78 °C. La reacción se llevó a cabo durante 3 horas mientras se elevaba lentamente la temperatura hasta la temperatura ambiente. Cuando se completó la reacción, se añadió una mezcla de hielo (150 g) y éter dietílico (250 ml) a la misma. Después de aislar la capa orgánica, la capa acuosa se extrajo con éter dietílico. La capa orgánica combinada se secó sobre sulfato de magnesio y se evaporó para retirar los volátiles. El residuo se purificó a través de una cromatografía en columna en gel de sílice usando un disolvente mixto de hexano y cloruro de metileno, para obtener el 1-fenilnaftalen-2-ol (10,0 g, rendimiento: 81,8 %) en forma de un sólido de color blanco.

25 RMN ¹H (CDCl₃) δ = 7,29 - 7,31 (d, 1H), 7,35 - 7,39 (m, 2H), 7,53 - 7,56 (t, 1H), 7,61 - 7,64 (t, 2H), 7,83 - 7,86 (m, 2H) ppm

30 Síntesis de (dicloro) (pentametilciclopentadienil) (1-fenilnaftalen-2-iloxi) titanio (IV)

A una solución de 1-fenilnaftalen-2-ol (2,0 g, 9,1 mmol) disuelto en 100 ml de tolueno, se inyectó lentamente n-butilitio (2,5 M en hexano, 3,6 ml) a -78 °C. Después de agitar la mezcla a la temperatura ambiente durante 12 horas, la mezcla de reacción se enfrió hasta -78 °C, y se añadió lentamente una solución de tricloruro de (pentametilciclopentadienil) titanio (IV) (2,5 g, 16,3 mmol) disuelto en 60 ml de tolueno a la misma, y la reacción se continuó a la temperatura ambiente durante 12 horas. Cuando se completó la reacción, la mezcla de reacción se filtró a través de celita y el disolvente se eliminó. La recristalización en tolueno y hexano purificados a -35 °C, seguida de una filtración y un secado a presión reducida, dio el (dicloro) (pentametilciclopentadienil) (1-fenilnaftalen-2-iloxi) titanio (IV) (2,5 g) (rendimiento: 58,2 %) en forma de un sólido de color rojo.

40 RMN ¹H (C₆D₆) δ = 1,87 (s, 15H), 7,27 - 7,32 (m, 3H), 7,43 - 7,46 (t, 2H), 7,58 - 7,60 (m, 3H), 7,70 - 7,73 (t, 1H), 7,92 - 7,94 (t, 1H) ppm

Masa (modo APCI, m/z): 471,83

Ejemplo 1

45 Como el catalizador de sitio único para el reactor de la etapa 1 y de la etapa 2 conectados en serie, se empleó el cloruro de bis (pentametilciclopentadienil) (2-fenil-4-fluorofenoxi) titanio (IV) preparado en el Ejemplo de preparación 1. Las cantidades de catalizador usadas en los Ejemplos y en los Ejemplos comparativos se muestran en las Tablas 1 y 2. Ti representa el catalizador de sitio único, Al representa trisobutilaluminio como el cocatalizador, y B representa borato de trifenilmetilinetetraquispentafluorofenilo. Cada catalizador se disolvió en xileno a una concentración de 0,2 g/l, de 5,0 g/l o de 1,5 g/l. Para cada uno de los rectores, la proporción de suministro de etileno era de 4:6, y se usó 1-octeno como monómero. Sin embargo, la cantidad de etileno que se va a suministrar al reactor de la etapa 2 debería ser determinada, cuando la conversión es baja, teniendo en consideración la cantidad de etileno sin reaccionar que fluye en el segundo reactor, con objeto de ajustar la densidad y el peso molecular del polímero del primer reactor. La conversión de cada uno de los rectores puede ser estimada para las condiciones de reacción individuales a través de las condiciones de reacción para la polimerización de un tipo de polímero y el gradiente de temperatura en el reactor. Con objeto de producir el copolímero con un IF relativamente alto en el segundo reactor, se inyectó una cantidad apropiada de hidrógeno para controlar el peso molecular. Adicionalmente, el peso molecular de cada uno de los reactores puede ser controlado en función de la temperatura del reactor y del contenido en 1-octeno, cuyas condiciones se muestran en la Tabla 1-1.

El copolímero de etileno así preparado se extruyó a una temperatura del barril de 160-170-170 °C, y a una temperatura del troquel del 175 °C, para preparar una película por soplado que tiene un espesor de 40 µm y una anchura de 530 µm.

Ejemplo 2

5 El polímero se preparó según el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, pero se incorporó el cloruro de bis (2-fenilfenoxi) (pentametilciclopentadienil) titanio (IV) sintetizado en el Ejemplo de preparación 3 disuelto en tolueno a una concentración de 0,2 g/l como el catalizador de sitio único (la cantidad se muestra en la Tabla 1). En las condiciones recogidas en la Tabla 1-1, el polímero se produjo con unas cantidades de etileno suministradas a cada uno de los reactores, una cantidad de 1-octeno como monómero y una temperatura de los reactores diferentes.

10 La Fig. 3 es una curva de distribución del peso molecular de los copolímeros de etileno según el Ejemplo 2 de la presente invención. En referencia a la Fig. 3, se confirma que el polímero tiene una amplia distribución del peso molecular, dado que la curva de distribución del peso molecular de un copolímero de etileno según el Ejemplo 2 de la invención muestra picos bimodales (3,58).

15 El copolímero de etileno así obtenido se preparó en forma de una película por soplado en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1.

Ejemplo 3

20 La reacción se llevó a cabo usando dos reactores conectados en paralelo. La solución de polímero y disolvente de cada uno de los reactores se mezcló homogéneamente a través de una mezcladora en línea para preparar el producto del polímero. Se añadió el cloruro de bis (4-metil-2-(2'-isopropilfenil) fenoxi) (pentametilciclopentadienil) titanio (IV), sintetizado en el Ejemplo de preparación 2, disuelto en tolueno a una concentración de 0,2 g/l en una cantidad mostrada en la Tabla 1-1, como el catalizador de sitio único. El polímero se preparó usando unas cantidades de etileno suministradas a cada uno de los reactores, una cantidad de 1-octeno como monómero y unas condiciones de temperatura del reactor diferentes, como se recoge en la Tabla 1-1.

25 El copolímero de etileno así obtenido se preparó en forma de una película por soplado en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1.

Ejemplo 4

30 El polímero se preparó según el procedimiento descrito en el Ejemplo 3, pero las cantidades del catalizador de sitio único suministrado al primer y al segundo reactor son según se proporcionan en la Tabla 1-1. El polímero se preparó con unas cantidades de etileno y de 1-octeno como monómero y unas condiciones de temperatura del reactor diferentes, como se recoge en la Tabla 1-1.

El copolímero de etileno así preparado se extruyó a una temperatura del barril de 160-180-200 °C, y a una temperatura del troquel del 230 °C a través de un procedimiento de vaciado en película, para preparar una película por vaciado que tiene un espesor de 40 µm y una anchura de 445 µm.

Ejemplo 5

35 El polímero se preparó según el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, pero se incorporó el (dicloro) (pentametilciclopentadienil) (2-isopropil-6-fenilfenoxi) titanio (IV), sintetizado en el Ejemplo de preparación 4, disuelto en tolueno a una concentración de 0,2 g/l al primer y al segundo reactor como el catalizador de sitio único (las cantidades se muestran en la Tabla 1-1). En las condiciones recogidas en la Tabla 1-1, el polímero se produjo con unas cantidades de etileno que van a ser suministradas a cada uno de los reactores, una cantidad de 1-octeno como monómero y una condición de temperatura de los reactores diferentes.

40 El copolímero de etileno así obtenido se preparó en forma de una película por vaciado en las mismas condiciones que en el Ejemplo 4.

Ejemplo 6

45 El polímero se preparó según el procedimiento descrito en el Ejemplo 3, pero se incorporó el (dicloro) (pentametilciclopentadienil) (2-bifenilfenoxi) titanio (IV), sintetizado en el Ejemplo de preparación 5, disuelto en tolueno a una concentración de 0,2 g/l al primer y al segundo reactor como el catalizador de sitio único (las cantidades se muestran en la Tabla 1-1). En las condiciones recogidas en la Tabla 1-1, el polímero se produjo con cantidades de etileno que van a ser suministradas a cada uno de los reactores, una cantidad de 1-octeno como monómero y una condición de temperatura de los reactores diferentes.

50 El copolímero de etileno así obtenido se preparó en forma de una película por vaciado en las mismas condiciones que en el Ejemplo 4.

Ejemplo 7

5 El polímero se preparó según el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, pero se incorporó el cloruro de bis (2-fenilfenoxi) (pentametilciclopentadienil) titanio (IV), sintetizado en el Ejemplo de preparación 3, disuelto en tolueno a una concentración de 0,2 g/l al primer y al segundo reactor como el catalizador de sitio único (las cantidades se muestran en la Tabla 1-1). En las condiciones recogidas en la Tabla 1-1, el polímero se produjo con unas cantidades de etileno que van a ser suministradas a cada uno de los rectores, una cantidad de 1-octeno como monómero y una condición de temperatura de los reactores diferentes.

El copolímero de etileno así obtenido se extruyó usando un extrusor de tuberías a una temperatura del barril de 160-200-220 °C y a una temperatura del troquel del 230 °C a una velocidad de la línea de 5 m/min, para obtener una tubería que tiene un diámetro externo de 16 mm y un espesor de 1,45 mm.

10 **Ejemplo 8**

15 El polímero se preparó según el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, pero se incorporó el (dicloro) (pentametilciclopentadienil) (2-(9',9"-dimetilfluoren-2'-il) fenoxi) titanio (IV), sintetizado en el Ejemplo de preparación 6, disuelto en tolueno a una concentración de 0,2 g/l al primer y al segundo reactor como el catalizador de sitio único (las cantidades se muestran en la Tabla 1-2). En las condiciones recogidas en la Tabla 1-2, el polímero se produjo con unas cantidades de etileno que van a ser suministradas a cada uno de los rectores, una cantidad de 1-octeno como monómero y una condición de temperatura de los reactores diferentes.

El copolímero de etileno así obtenido se preparó en forma de una película por vaciado en las mismas condiciones que en el Ejemplo 4.

Ejemplo 9

20 El polímero se preparó según el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, pero se incorporó el (cloro) (pentametilciclopentadienil) (bis (2-(9',9"-dimetilfluoren-2'-il) fenoxi) titanio (IV), sintetizado en el Ejemplo de preparación 7, disuelto en tolueno a una concentración de 0,2 g/l al primer y al segundo reactor como el catalizador de sitio único (las cantidades se muestran en la Tabla 1-2). En las condiciones recogidas en la Tabla 1-2, el polímero se produjo con unas cantidades de etileno que van a ser suministradas a cada uno de los rectores, una cantidad de 1-octeno como monómero y una condición de temperatura de los reactores diferentes.

El copolímero de etileno así obtenido se preparó en forma de una película por vaciado en las mismas condiciones que en el Ejemplo 4.

Ejemplo 10

30 El polímero se preparó según el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, pero se incorporó el (dicloro) (pentametilciclopentadienil) (2-(9'H-fluoren-2'-il) fenoxi) titanio (IV), sintetizado en el Ejemplo de preparación 8, disuelto en tolueno a una concentración de 0,2 g/l al primer y al segundo reactor como el catalizador de sitio único (las cantidades se muestran en la Tabla 1-2). En las condiciones recogidas en la Tabla 1-2, el polímero se produjo con unas cantidades de etileno que van a ser suministradas a cada uno de los rectores, una cantidad de 1-octeno como monómero y una condición de temperatura de los reactores diferentes.

35 El copolímero de etileno así obtenido se preparó en forma de una película por vaciado en las mismas condiciones que en el Ejemplo 4.

Ejemplo 11

40 El polímero se preparó según el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, pero se incorporó el (dicloro) (pentametilciclopentadienil) (1-fenilnaftalen-2-iloxi) titanio (IV), sintetizado en el Ejemplo de preparación 9, disuelto en tolueno a una concentración de 0,2 g/l al primer y al segundo reactor como el catalizador de sitio único (las cantidades se muestran en la Tabla 1-2). En las condiciones recogidas en la Tabla 1-2, el polímero se produjo con unas cantidades de etileno que van a ser suministradas a cada uno de los rectores, una cantidad de 1-octeno como monómero y una condición de temperatura de los reactores diferentes.

45 El copolímero de etileno así obtenido se preparó en forma de una película por vaciado en las mismas condiciones que en el Ejemplo 4.

Ejemplo comparativo 1

50 El polímero se preparó en un único reactor, y se usó el cloruro de bis (4-metil-2-(2'-isopropilfenil) fenoxi) (pentametilciclopentadienil) titanio (IV), sintetizado en el Ejemplo de preparación 2, disuelto en tolueno a una concentración de 0,2 g/l como el catalizador de sitio único (las cantidades se muestran en la Tabla 2). En las condiciones recogidas en la Tabla 2, el polímero se produjo con unas cantidades de etileno que van a ser suministradas al reactor, una cantidad de 1-octeno como monómero y una condición de temperatura de los reactores diferentes. Las propiedades físicas, que se midieron después del procesado del copolímero en película, al igual que para los copolímeros producidos en los Ejemplos 1 a 3, se muestran en la Tabla 3.

Ejemplo comparativo 2

5 El polímero se preparó según el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, pero se usó el (trimetil) (pentametilciclopentadienil titanio (IV) disuelto en tolueno a una concentración de 0,5 mol/ml para el primer y el segundo reactor como el catalizador de sitio único (las cantidades se muestran en la Tabla 2). En las condiciones recogidas en la Tabla 2, el polímero se produjo con unas cantidades de etileno que van a ser suministradas a cada uno de los rectores, una cantidad de 1-octeno como monómero y una condición de temperatura de los reactores diferentes.

Las propiedades físicas, que se midieron después del procesado del copolímero en película, al igual que para los copolímeros producidos en los Ejemplos 1 a 3, se muestran en la Tabla 3.

10 Ejemplo comparativo 3

Copolímero con 1-octeno que tiene una distribución monomodal del peso molecular (FT810 Grade, disponible comercialmente en SK Energy). Las propiedades físicas, que se midieron después del procesado del copolímero en película, al igual que para los copolímeros producidos en los Ejemplos 1 a 3, se muestran en la Tabla 3.

Ejemplo comparativo 4

15 Copolímero con 1-octeno que tiene una distribución monomodal del peso molecular (FT810 Grade, disponible comercialmente en SK Energy). Las propiedades físicas, que se midieron después del procesado del copolímero en película, al igual que para los copolímeros producidos en los Ejemplos 4 y 5, se muestran en la Tabla 3.

Ejemplo comparativo 5

20 Copolímero con 1-octeno que tiene una distribución monomodal del peso molecular (DX800 Grade, disponible comercialmente en SK Energy). Las propiedades físicas, que se midieron después del procesado del copolímero en una tubería, al igual que para los copolímeros producidos en el Ejemplo 6, se muestran en la Tabla 3.

[Tabla 1-1]

		Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7
Caudal total de solución (kg/h)		10,9	10,9	10,9	10,9	10,9	10,9	10,9
Proporción de etileno		4:6	4,5:5,5	3,4:6,6	3,5:6,5	2,5:7,5	4:6	4:6
Proporción entre 1-octeno y etileno	1 ^{er} reactor	0,45	0,30	0,24	0,34	0,19	0,24	0,11
	2 ^o reactor	0,10	0,09	0,12	0,11	0,14	0,11	0,04
Cantidad de Ti (μmol/kg)	1 ^{er} reactor	2,8	2,5	2,9	2,6	2,2	2,3	3,2
	2 ^o reactor	7,5	8,1	7,7	8,0	7,5	7,7	8,7
Proporción de Al/Ti		80	80	80	80	80	80	80
Proporción de B/Ti		3	3	3	3	3	2,5	3
Suministro de hidrógeno al 2 ^o reactor (ppm)		3	7	3	7	6	9	8
Temperatura de la reacción	1 ^{er} reactor	107	105	109	103	109	107	112
	2 ^o reactor	160	165	162	165	161	165	163
Polímero del 1 ^{er} reactor	IF	0,05	0,02	0,06	0,06	0,02	0,04	0,01
	Densidad	0,891	0,899	0,906	0,897	0,911	0,905	0,925
Polímero del 2 ^o reactor	IF	0,99	1,01	0,99	2,70	2,99	3,15	0,71
	Densidad	0,919	0,918	0,918	0,918	0,918	0,916	0,938
GPC del copolímero final de etileno	PM medio en número	27800	26500	26900	24000	23700	21400	40000
	PM medio en peso	90900	94900	88800	81200	88200	73600	142000
	Índice de distribución del PM	3,27	3,58	3,30	3,38	3,72	3,43	3,55

ES 2 674 144 T3

[Tabla 1-2]

		Ej. 8	Ej. 9	Ej. 10	Ej. 11
Caudal total de solución (kg/h)		10,9	10,9	10,9	10,9
Proporción de etileno		4:6	4,5:5,5	3,5:6,5	4:6
Proporción entre 1-octeno y etileno	1 ^{er} reactor	0,27	0,24	0,29	0,21
	2 ^o reactor	0,11	0,13	0,08	0,14
Cantidad de Ti ($\mu\text{mol/kg}$)	1 ^{er} reactor	1,1	3,4	2,5	3,5
	2 ^o reactor	6,1	8,8	7,3	9,0
Proporción de Al/Ti		80	80	80	80
Proporción de B/Ti		3	3	3	3
Suministro de hidrógeno al 2 ^o reactor (ppm)		4	5	3	5
Temperatura de la reacción	1 ^{er} reactor	101	117	111	107
	2 ^o reactor	171	176	167	177
Polímero del 1 ^{er} reactor	IF	0,03	0,10	0,07	0,05
	Densidad	0,903	0,905	0,899	0,909
Polímero del 2 ^o reactor	IF	1,09	2,30	1,12	3,15
	Densidad	0,914	0,916	0,917	0,915
GPC del copolímero final de etileno	PM medio en número	26100	24500	25700	21300
	PM medio en peso	89300	82100	84000	76900
	Índice de distribución del PM	3,42	3,35	3,27	3,61
- Proporción de etileno = 1 ^{er} reactor:2 ^o reactor					
- Ti: se refiere al Ti del catalizador de sitio único					
- Al: se refiere al triisobutilaluminio como cocatalizador					
- B: se refiere al borato de trifenilmetilinetetraquispentafluorofenilo como cocatalizador					

[Tabla 2]

		Ej. Comp. 1	Ej. Comp. 2	Ej. Comp. 3	Ej. Comp. 4	Ej. Comp. 5
Caudal total de solución (kg/h)		10,9	10,9	-	-	-
Proporción de etileno		0:1	4:6	-	-	-
Proporción entre 1-octeno y etileno	1 ^{er} reactor	-	0,30	-	-	-
	2 ^o reactor	0,18	0,10	-	-	-
Cantidad de Ti ($\mu\text{mol/kg}$)	1 ^{er} reactor	-	4,2	-	-	-
	2 ^o reactor	6,5	10,7	-	-	-
Al/Ti proporción		80	80	-	-	-
B/Ti proporción		3	3	-	-	-

ES 2 674 144 T3

(continuación)

		Ej. Comp. 1	Ej. Comp. 2	Ej. Comp. 3	Ej. Comp. 4	Ej. Comp. 5
Temperatura de la reacción	1 ^{er} reactor		101	-	-	-
	2 ^o reactor	155	139			
Polímero del 1 ^{er} reactor	IF	-	0,9	-	-	-
	Densidad		0,901	-	-	-
Polímero del 2 ^o reactor	IF	1,02	1,45	1,0	2,00	0,64
	Densidad	0,918	0,919	0,919	0,919	0,934
GPC del copolímero final de etileno	PM medio en número	28200	25300	32000	26000	41500
	PM medio en peso	57800	74000	115000	93000	142000
	Índice de distribución del PM	2,05	2,93	3,61	3,57	3,43

[Tabla 3]

	Resistencia a la tracción (kg/cm ²)	Resistencia al impacto (g)	Turbidez (%)	Termosellado mínimo (°C)	Carga de procesado (amperios)
Ej. 1	507	970	7,2	104	11,1
Ej. 2	512	1250	8,1	106	10,5
Ej. 3	525	890	10,3	108	10,8
Ej. 4	532	720	1,2	102	10,6
Ej. 5	519	710	1,6	106	10,3
Ej. 6	489	620	2,1	104	9,8
Ej. 8	527	950	6,7	106	10,6
Ej. 9	525	1080	1,2	108	9,8
Ej. 10	492	960	7,0	108	10,5
Ej. 11	488	930	1,4	107	9,8
Ej. comp. 1	510	675	18,6	106	11,6
Ej. comp. 2	473	270	12,5	108	11,6
Ej. comp. 3	579	295	34	114	12,0
Ej. comp. 4	503	355	2,5	110	11,3

[Tabla 4]

	Esfuerzo tangencial (h)		Nota
	5,0 MPa	5,2 MPa	
Ej. 7	1811	825	Rotura tras el alargamiento, 80 °C
Ej. comp. 5	798	118	

5 Las Tablas 1-1, 1-2 y 2 muestran las condiciones de polimerización y las propiedades físicas de los polímeros producidos en una condición individual en los Ejemplos 1 hasta 11 y en los Ejemplos comparativos 1 hasta 5. En las Tablas 1-1, 1-2 y 2, se confirmó que el polímero preparado usando el catalizador de sitio único en un procedimiento de reacción en dos fases mostraba una amplia distribución del peso molecular de 3 o más. Unos pocos ejemplos limitados de los catalizadores según la invención muestran claramente las características de los catalizadores de sitio único, a pesar de algunas diferencias en el grado de acoplamiento y la actividad del comonomero. Se ha averiguado que los copolímeros preparados según el procedimiento propuesto por la invención muestran más propiedades físicas excelentes que los de los productos convencionales.

10 La Tabla 3 muestra las propiedades físicas de las películas preparadas en los Ejemplos 1 hasta 6, 8 hasta 11, y en los Ejemplos comparativos 1 y 2. Se ha averiguado que la mayoría de las propiedades físicas de las películas según la invención mejoraron a pesar del nivel similar de IF y de densidad. En particular, la carga de procesamiento del extrusor estaba significativamente reducida debido a la más amplia distribución del peso molecular, lo que daría lugar a un ahorro en el consumo energético y a una mejora en la velocidad de producción tras la fabricación.

15 En los Ejemplos 1, 2, 3, 8 y 10, y en el Ejemplo comparativo 2, se analizaron las resinas sintéticas usando diferentes catalizadores de metalloceno a través del mismo procedimiento, y se analizaron las películas por soplado procesadas a partir de los mismos. El catalizador de metalloceno usado en el Ejemplo comparativo 2 no está en el ámbito del catalizador de metalloceno según la presente invención. El copolímero de etileno preparado a través del primer reactor usando el catalizador no proporciona una resina de mayor peso molecular a la correspondiente temperatura de la reacción, y las películas por soplado así preparadas muestran unas grandes diferencias en las propiedades físicas en comparación con las resinas de los Ejemplos 1, 2, 3, 8 y 10.

20 El efecto de la presente invención se revela cuando se compara la película por soplado preparada según la presente invención (Ejemplos 1-3, 8, 10) con la película del producto convencional (FN810 Grade de SK Energy) (Ejemplo comparativo 3). Los Ejemplos 1-3, 8 y 10 muestran una mayor mejora en términos de resistencia al impacto y de termosellado, debido a la diferente proporción entre la sección de alto peso molecular y la sección de baja densidad producida en el reactor.

25 En los Ejemplos 4, 5, 6, 9, 11, y en el Ejemplo comparativo 4, se sometieron las resinas correspondientes al IF y a la densidad representativas de la película por vaciado sintetizada según el procedimiento de la invención, y el producto convencional (FT810 Grade de SK Energy), a un análisis polimérico, y se analizaron en términos de las propiedades físicas después de haber sido procesados en forma de una película.

30 La Tabla 4 muestra los resultados del ensayo de la tubería preparada a partir del Ejemplo 7 y del Ejemplo comparativo 5. Con objeto de analizar la mejora en las propiedades físicas de la tubería, se midió el crecimiento lento de fisuras a 80 °C según la ISO 13479, como se ha descrito anteriormente. Los polímeros del Ejemplo 7 y del Ejemplo comparativo 5 fueron procesados individualmente en forma de una tubería que tiene un diámetro externo de 16 mm y un espesor de 1,45 mm, y se aplicó un esfuerzo tangencial de 5,5 MPa y de 5,65 MPa, respectivamente, a los mismos a 80 °C. Se registra el tiempo transcurrido hasta la rotura.

35 Como puede observarse en la Tabla 4, la tubería preparada a partir del Ejemplo 7, en la que se añade una sección de alto peso molecular y baja densidad al reactor de la etapa 1, mostraba una mejora en la duración.

Aplicación industrial

40 A partir de los copolímeros de etileno preparados según la invención, pueden obtenerse artículos moldeados usados en forma de una película por soplado, una película por vaciado, un moldeo por inyección, un moldeo por soplado o una tubería.

45 La película puede formarse en forma de una película por soplado o una película por vaciado para proporcionar una película monocapa o multicapa para envases. Pueden ser aplicadas a un uso para películas de retracción, películas para envases pesados, películas para envases de congelación, películas para un envasado automático, cintas de embalaje o bolsas.

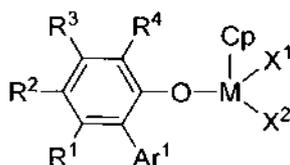
REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de preparación de un copolímero de etileno que tiene una distribución bimodal del peso molecular llevando a cabo una polimerización bifásica en dos reactores conectados en serie, que comprende

(a) polimerizar etileno y uno o más comonómero(s) de una α -olefina C3-C18 en presencia de una composición de catalizador que contiene un catalizador de un metal de transición representado por la Fórmula química (1) y un cocatalizador que es una mezcla de un compuesto de alquilaluminio y un compuesto de boro en un reactor para producir un primer copolímero; y

(b) hacer pasar el primer copolímero preparado en la fase (a) a través del otro reactor que contiene etileno o etileno y al menos una α -olefina C3-C18 a una temperatura mayor que la temperatura de la reacción de la fase (a) en presencia de la misma composición de catalizador empleada en la fase (a), con objeto de preparar un polímero de elevada temperatura que contiene una composición de un copolímero de etileno y una α -olefina C3-C18,

[Fórmula química 1]

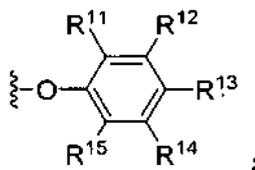


en la que en la fórmula, M representa un metal de transición del Grupo 4 de la Tabla Periódica de los Elementos; Cp representa un anillo de ciclopentadienilo que es conectable por n^5 con el metal del núcleo M, o un anillo condensado que contiene un anillo de ciclopentadienilo, en que el anillo de ciclopentadienilo o el anillo condensado que contiene un anillo de ciclopentadienilo puede estar adicionalmente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados entre alquilo (C1-C20), arilo (C6-C30), alqueno (C2-C20) y ar (C6-C30) alquilo (C1-C20);

R¹ a R⁴ representan independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, alquilo (C1-C20), cicloalquilo (C3-C20), arilo (C6-C30), ar (C6-C30) alquilo (C1-C10), alcoxi (C1-C20), alquilsiloxi (C3-C20), arilsiloxi (C6-C30), alquilamino (C1-C20), arilamino (C6-C30), alquiltio (C1-C20), ariltio (C6-C30) o nitro, o cada uno de los R¹ a R⁴ pueden estar unidos a un sustituyente adyacente a través de alqueno (C3-C12) o de alquilenilo (C3-C12) con o sin que contenga un anillo condensado, para formar un anillo alicíclico o un anillo aromático monocíclico o policíclico;

Ar¹ representa arilo (C6-C30) o heteroarilo (C3-C30) que contiene uno o más heteroátomo(s) seleccionado(s) entre N, O y S;

X¹ y X² representan independientemente un átomo de halógeno, alquilo (C1-C20), cicloalquilo (C3-C20), ar (C6-C30) alquilo (C1-C20), alcoxi (C1-C20), alquilsiloxi (C3-C20), arilsiloxi (C6-C30), alquilamino (C1-C20), arilamino (C6-C30), alquiltio (C1-C20), ariltio (C6-C30) o



R¹¹ a R¹⁵ representan independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, alquilo (C1-C20), cicloalquilo (C3-C20), arilo (C6-C30), ar (C6-C30) alquilo (C1-C10), alcoxi (C1-C20), alquilsiloxi (C3-C20), arilsiloxi (C6-C30), alquilamino (C1-C20), arilamino (C6-C30), alquiltio (C1-C20), ariltio (C6-C30) o nitro, o R¹¹ a R¹⁵ pueden estar unidos a un sustituyente adyacente a través de alqueno (C3-C12) o de alquilenilo (C3-C12) con o sin que contenga un anillo condensado, para formar un anillo alicíclico o un anillo aromático monocíclico o policíclico; y

los alquilo, arilo, cicloalquilo, aralquilo, alcoxi, alquilsiloxi, arilsiloxi, alquilamino, arilamino, alquiltio o ariltio de R¹ a R⁴, de R¹¹ a R¹⁵, de X¹ y de X²; el anillo formado por la unión de cada uno de los R¹ a R⁴ o de los R¹¹ a R¹⁵ a un sustituyente adyacente a través de alqueno o de alquilenilo; o el arilo o el heteroarilo de Ar¹ y Ar¹¹ pueden estar adicionalmente sustituidos por uno o más sustituyente(s) seleccionado(s) entre un átomo de halógeno, alquilo (C1-C20), cicloalquilo (C3-C20), arilo (C6-C30), ar (C6-C30) alquilo (C1-C10), alcoxi (C1-C20), alquilsiloxi (C3-C20), arilsiloxi (C6-C30), alquilamino (C1-C20), arilamino (C6-C30), alquiltio (C1-C20), ariltio (C6-C30), nitro e hidroxilo.

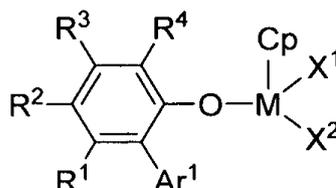
2. Un procedimiento de preparación de un copolímero de etileno que tiene una distribución bimodal del peso molecular llevando a cabo una polimerización bifásica en dos reactores conectados en paralelo, que comprende

(a) polimerizar etileno y uno o más comonómero(s) de una α -olefina C3-C18 en presencia de una composición de

catalizador que contiene un catalizador de un metal de transición representado por la Fórmula química (1) y un cocatalizador que es una mezcla de un compuesto de alquilaluminio y un compuesto de boro en un reactor para producir un primer copolímero;

- 5 (b) hacer reaccionar el etileno o el etileno y una o más α -olefinas C3-C18 a una temperatura mayor que la temperatura de la reacción de la fase (a) en presencia de la misma composición de catalizador empleada en la fase (a) en el otro reactor, con objeto de preparar un segundo copolímero; y
(c) mezclar el primer copolímero con el segundo copolímero,

[Fórmula química 1]

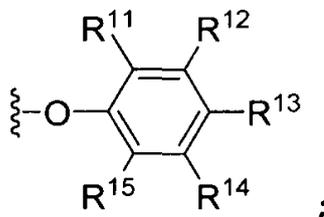


10 en la que en la fórmula, M representa un metal de transición del Grupo 4 de la Tabla Periódica de los Elementos; Cp representa un anillo de ciclopentadienilo que es conectable por n^5 con el metal del núcleo M, o un anillo condensado que contiene un anillo de ciclopentadienilo, en que el anillo de ciclopentadienilo o el anillo condensado que contiene un anillo de ciclopentadienilo puede estar adicionalmente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados entre alquilo (C1-C20), arilo (C6-C30), alquenilo (C2-C20) y ar (C6-C30) alquilo (C1-C20);

15 R¹ a R⁴ representan independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, alquilo (C1-C20), cicloalquilo (C3-C20), arilo (C6-C30), ar (C6-C30) alquilo (C1-C10), alcoxi (C1-C20), alquilsiloxi (C3-C20), arilsiloxi (C6-C30), alquilamino (C1-C20), arilamino (C6-C30), alquiltio (C1-C20), ariltio (C6-C30) o nitro, o cada uno de los R¹ a R⁴ pueden estar unidos a un sustituyente adyacente a través de alquilenilo (C3-C12) o de alquenilenilo (C3-C12) con o sin que contenga un anillo condensado, para formar un anillo alicíclico o un anillo aromático monocíclico o policíclico;

20 Ar¹ representa arilo (C6-C30) o heteroarilo (C3-C30) que contiene uno o más heteroátomo(s) seleccionado(s) entre N, O y S;

25 X¹ y X² representan independientemente un átomo de halógeno, alquilo (C1-C20), cicloalquilo (C3-C20), ar (C6-C30) alquilo (C1-C20), alcoxi (C1-C20), alquilsiloxi (C3-C20), arilsiloxi (C6-C30), alquilamino (C1-C20), arilamino (C6-C30), alquiltio (C1-C20), ariltio (C6-C30) o



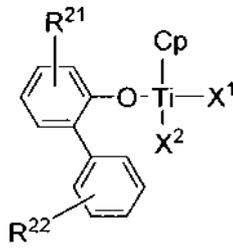
30 R¹¹ a R¹⁵ representan independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, alquilo (C1-C20), cicloalquilo (C3-C20), arilo (C6-C30), ar (C6-C30) alquilo (C1-C10), alcoxi (C1-C20), alquilsiloxi (C3-C20), arilsiloxi (C6-C30), alquilamino (C1-C20), arilamino (C6-C30), alquiltio (C1-C20), ariltio (C6-C30) o nitro, o R¹¹ a R¹⁵ pueden estar unidos a un sustituyente adyacente a través de alquilenilo (C3-C12) o de alquenilenilo (C3-C12) con o sin que contenga un anillo condensado, para formar un anillo alicíclico o un anillo aromático monocíclico o policíclico; y

35 los alquilo, arilo, cicloalquilo, aralquilo, alcoxi, alquilsiloxi, arilsiloxi, alquilamino, arilamino, alquiltio o ariltio de R¹ a R⁴, de R¹¹ a R¹⁵, de X¹ y de X²; el anillo formado por la unión de cada uno de los R¹ a R⁴ o de los R¹¹ a R¹⁵ a un sustituyente adyacente a través de alquilenilo o de alquenilenilo; o el arilo o el heteroarilo de Ar¹ y Ar¹¹ pueden estar adicionalmente sustituidos por uno o más sustituyente(s) seleccionado(s) entre un átomo de halógeno, alquilo (C1-C20), cicloalquilo (C3-C20), arilo (C6-C30), ar (C6-C30) alquilo (C1-C10), alcoxi (C1-C20), alquilsiloxi (C3-C20), arilsiloxi (C6-C30), alquilamino (C1-C20), arilamino (C6-C30), alquiltio (C1-C20), ariltio (C6-C30), nitro e hidroxilo.

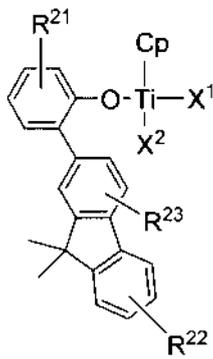
3. Un procedimiento de preparación de un copolímero de etileno que tiene una distribución bimodal del peso molecular según la reivindicación 1 o 2, en el que M es Ti en el catalizador de un metal de transición de Fórmula química (1).

45 4. Un procedimiento de preparación de un copolímero de etileno que tiene una distribución bimodal del peso molecular según la reivindicación 3, en el que el catalizador de un metal de transición se selecciona entre los compuestos representados por una de las siguientes Fórmulas químicas:

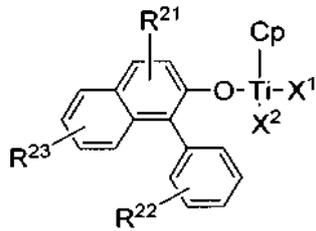
[Fórmula química 1-1]



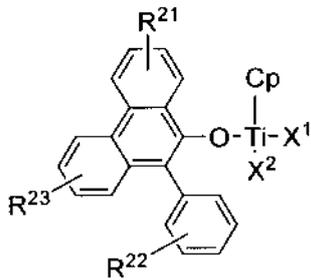
[Fórmula química 1-2]



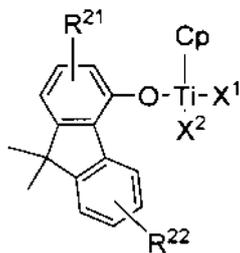
[Fórmula química 1-3]



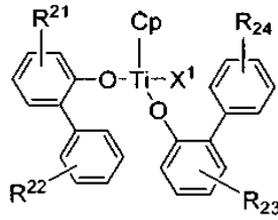
[Fórmula química 1-4]



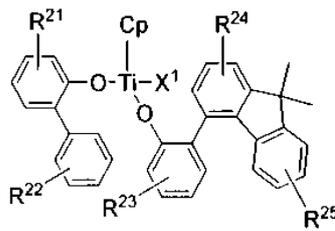
[Fórmula química 1-5]



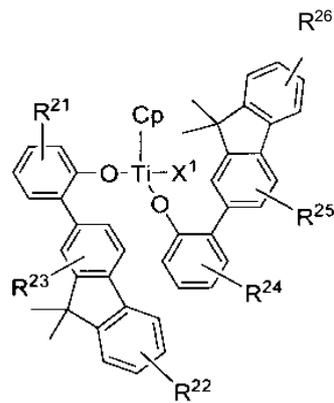
[Fórmula química 1-6]



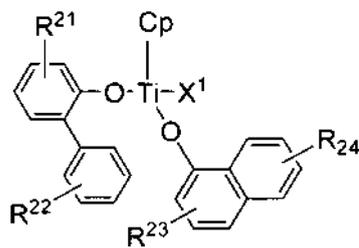
[Fórmula química 1-7]



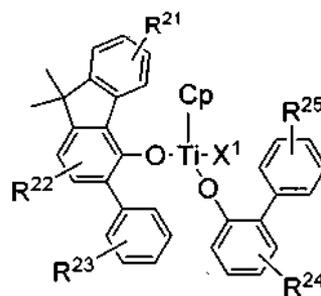
[Fórmula química 1-8]



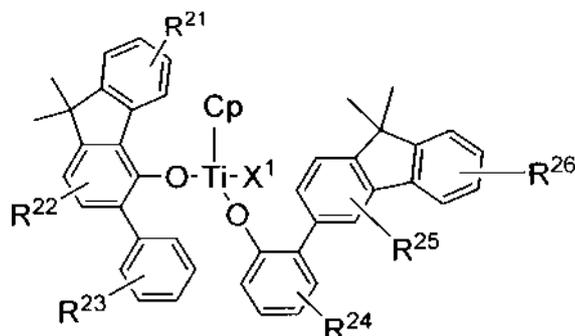
[Fórmula química 1-9]



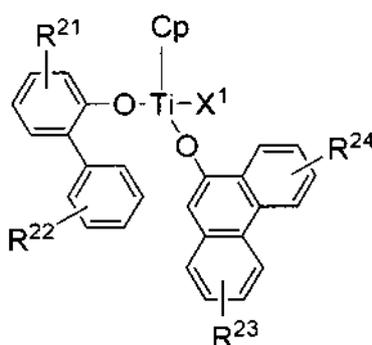
[Fórmula química 1-10]



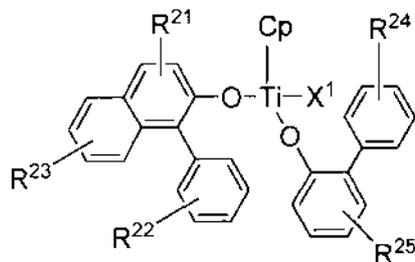
[Fórmula química 1-11]



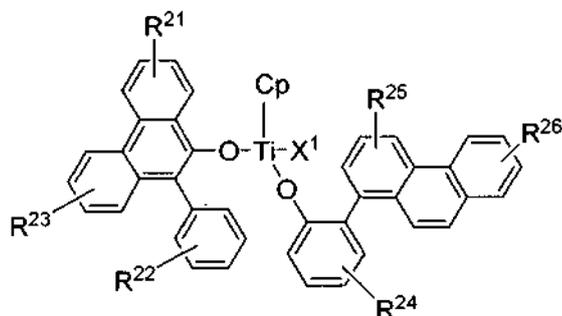
[Fórmula química 1-12]



[Fórmula química 1-13]



[Fórmula química 1-14]



5

10

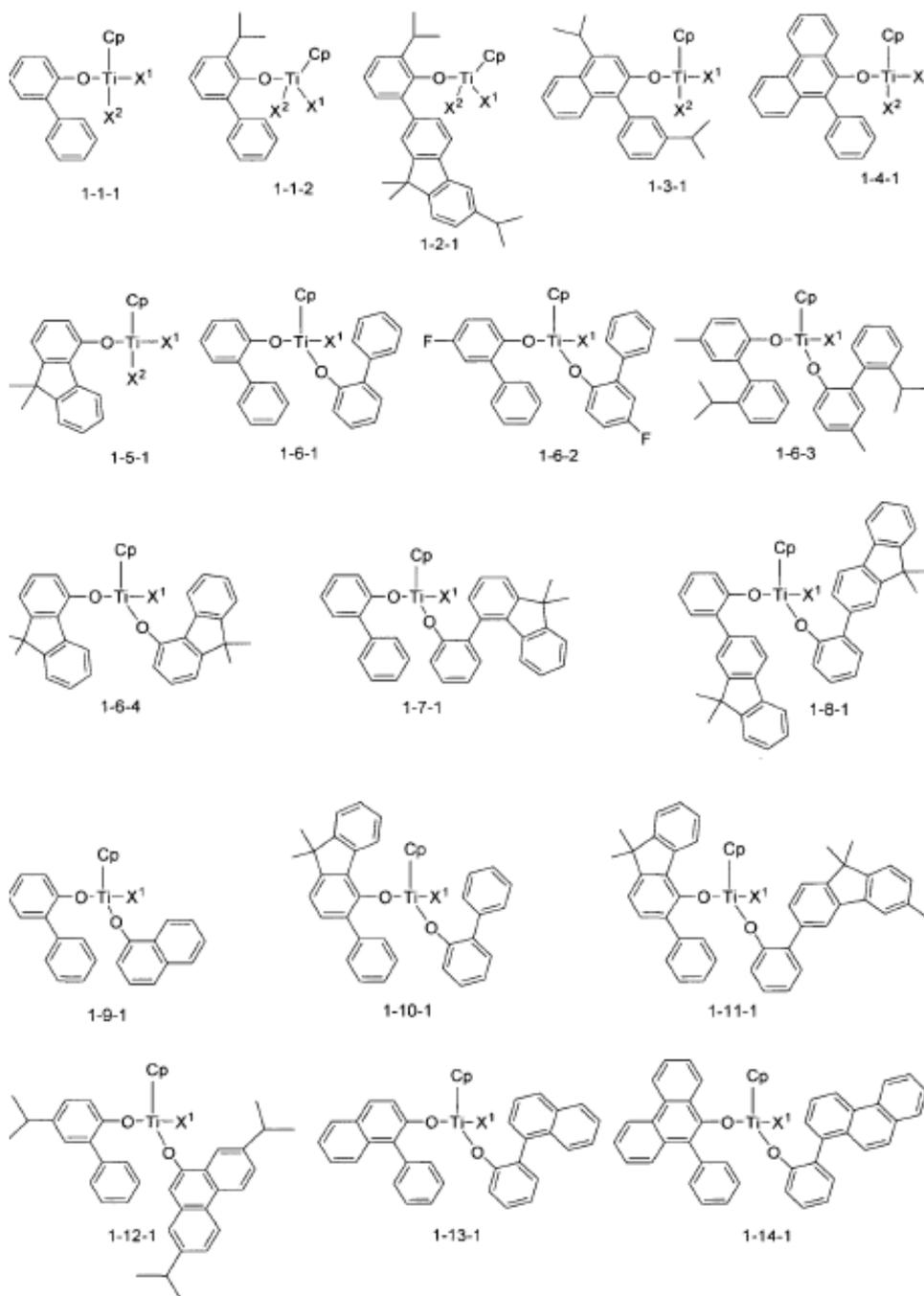
15

en las que en las fórmulas, R²¹ a R²⁶ representan independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, alquilo (C1-C20), cicloalquilo (C3-C20), arilo (C6-C30), ar (C6-C30) alquilo (C1-C10), alcoxi (C1-C20), alquilsiloxi (C3-C20), arilsiloxi (C6-C30), alquilamino (C1-C20), arilamino (C6-C30), alquiltio (C1-C20), ariltio (C6-C30) o nitro, o cada uno de los R²¹ a R²⁶ pueden estar unidos a un sustituyente adyacente a través de alquileo (C3-C12) o de alquilenilo (C3-C12) con o sin que contenga un anillo condensado, para formar un anillo alicíclico o un anillo aromático monocíclico o policíclico; los alquilo, arilo, cicloalquilo, aralquilo, alcoxi, alquilsiloxi, arilsiloxi, alquilamino, arilamino, alquiltio o ariltio de los R²¹ a R²⁶ pueden estar adicionalmente sustituidos por uno o más

sustituyente(s) seleccionado(s) entre un átomo de halógeno, alquilo (C1-C20), cicloalquilo (C3-C20), arilo (C6-C30), ar (C6-C30) alquilo (C1-C10), alcoxi (C1-C20), alquilsiloxi (C3-C20), arilsiloxi (C6-C30), alquilamino (C1-C20), arilamino (C6-C30), alquiltio (C1-C20), ariltio (C6-C30), nitro e hidroxilo;

5 Cp representa un anillo de ciclopentadienilo que es conectable por n⁵ con el metal del núcleo M, o un anillo condensado que contiene un anillo de ciclopentadienilo, en que el anillo de ciclopentadienilo o el anillo condensado que contiene el anillo de ciclopentadienilo puede estar adicionalmente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados entre alquilo (C1-C20), arilo (C6-C30), alqueno (C2-C20) y ar (C6-C30) alquilo (C1-C20); y
X¹ y X² representan metilo o Cl.

10 5. Un procedimiento de preparación de un copolímero de etileno que tiene una distribución bimodal del peso molecular según la reivindicación 4, en el que el catalizador de un metal de transición se selecciona entre los siguientes compuestos:

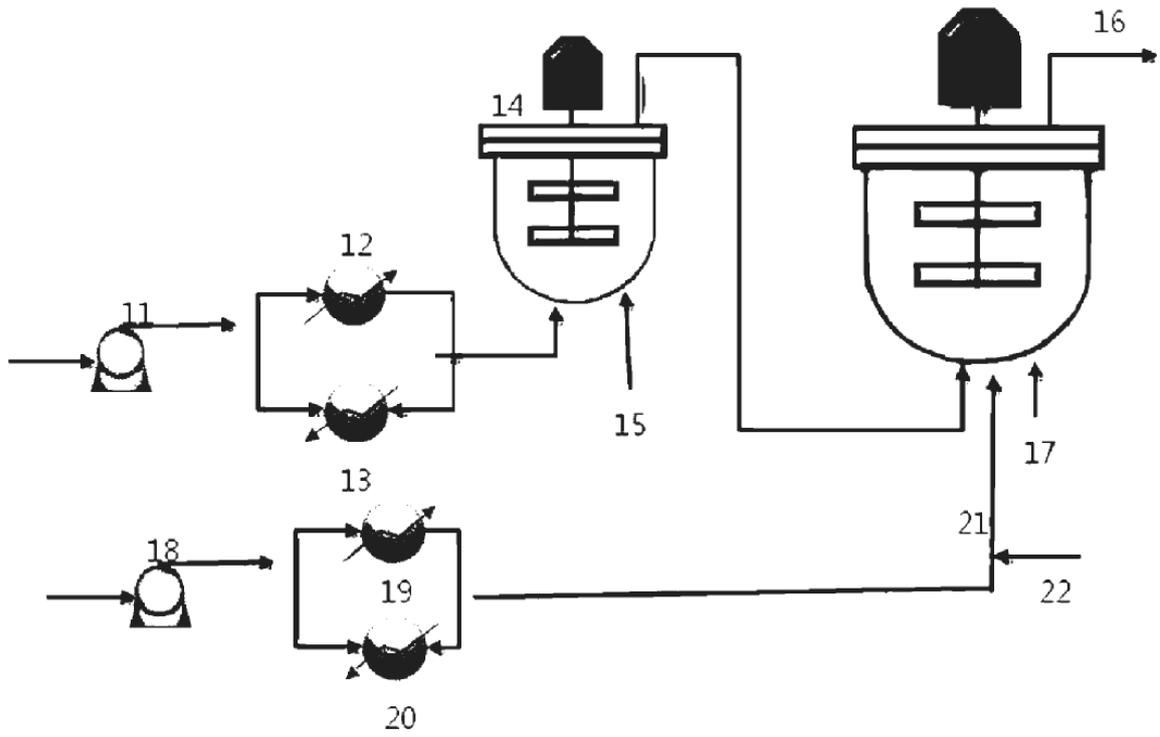


15 en las que en las fórmulas, Cp representa un anillo de ciclopentadienilo que es conectable por n⁵ con el metal del núcleo M, o un anillo condensado que contiene un anillo de ciclopentadienilo, en que el anillo condensado que

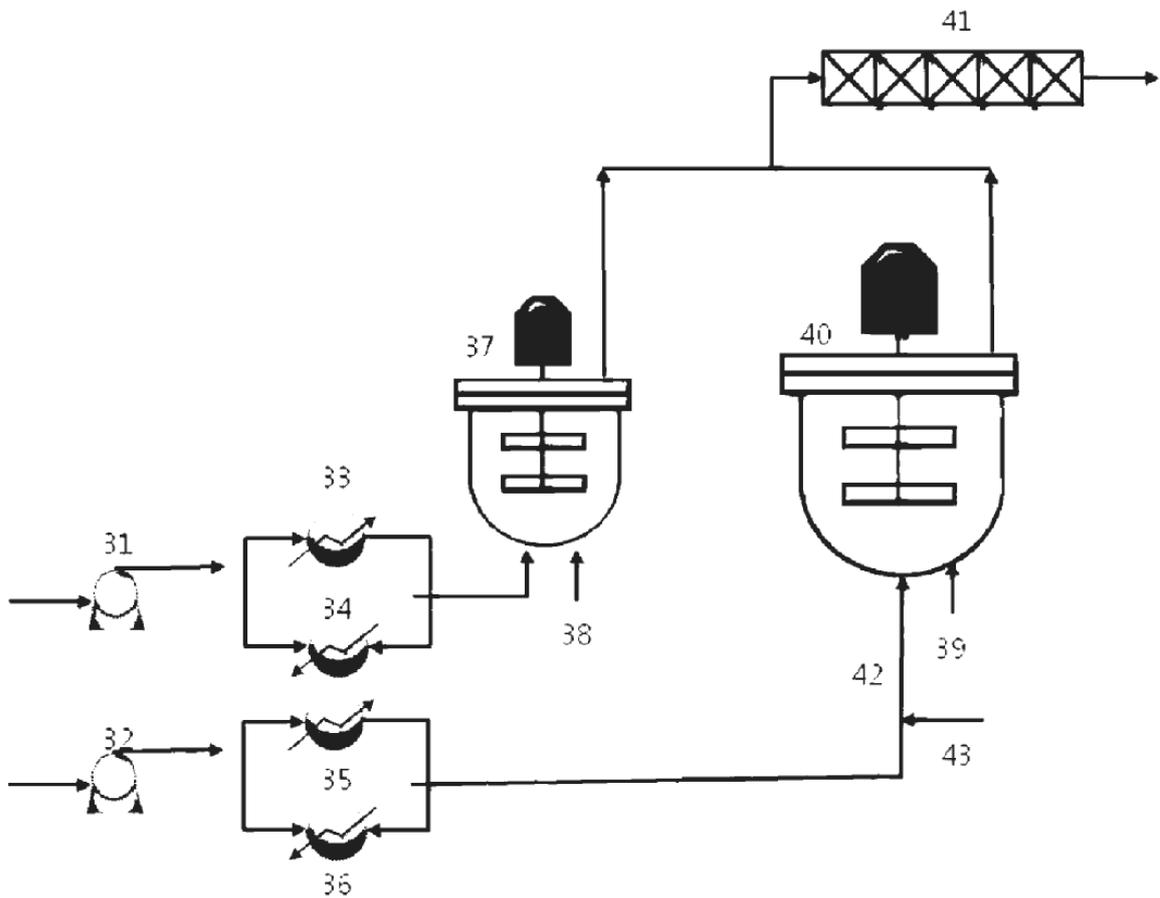
contiene el anillo de ciclopentadienilo puede estar adicionalmente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados entre alquilo (C1-C20), arilo (C6-C30), alqueno (C2-C20) y ar (C6-C30) alquilo (C1-C20); y X^1 y X^2 representan metilo o Cl.

- 5 6. Un procedimiento de preparación de un copolímero de etileno que tiene una distribución bimodal del peso molecular según la reivindicación 1 o 2, en el que la proporción entre el catalizador de un metal de transición y el cocatalizador es de 1:0,1~50:1~1.000 sobre la base de la proporción molar del metal de transición M:átomo de boro:átomo de aluminio.
- 10 7. Un procedimiento de preparación de un copolímero de etileno que tiene una distribución bimodal del peso molecular según la reivindicación 1 o 2, en el que la temperatura de la reacción es de entre 80 y 210 °C durante la fase (a), y de entre 90 y 220 °C durante la fase (b), y la presión de la reacción para cada fase es de entre 20 y 500 atm.
- 15 8. Un procedimiento de preparación de un copolímero de etileno que tiene una distribución bimodal del peso molecular según la reivindicación 1 o 2, en el que el comonómero de α -olefina de la fase (a) y (b) se selecciona entre propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, y mezclas de los mismos.
9. Un procedimiento de preparación de un copolímero de etileno que tiene una distribución bimodal del peso molecular según la reivindicación 1 o 2, en el que la cantidad de etileno y de uno o más del comonómero de α -olefina C3-C18 de la fase (a) y (b) es del 60~99 % en peso de etileno y del 1~40 % en peso del comonómero de α -olefina.
- 20 10. Copolímero de etileno que tiene una distribución bimodal del peso molecular preparado según el procedimiento de la reivindicación 1 o 2.
11. Copolímero de etileno que tiene una distribución bimodal del peso molecular según la reivindicación 10, que comprende un 10~70 % en peso del polímero preparado en la fase (a) y un 30~90 % en peso del polímero preparado en la fase (b).
- 25 12. Copolímero de etileno que tiene una distribución bimodal del peso molecular según la reivindicación 11, en el que el polímero preparado en la fase (a) tiene un IF de entre 0,001 y 2,0 g/10 min y una densidad de entre 0,860 y 0,925 g/cm³, y el polímero preparado en la fase (b) tiene un IF de entre 0,1 y 100,0 g/10 min y una densidad de entre 0,900 y 0,970 g/cm³.
- 30 13. Copolímero de etileno que tiene una distribución bimodal del peso molecular según la reivindicación 10, que es un copolímero de polietileno lineal de baja densidad que tiene una densidad de entre 0,910 y 0,940 g/cm³.
14. Copolímero de etileno que tiene una distribución bimodal del peso molecular según la reivindicación 10, que es un copolímero de etileno de una densidad muy baja que tiene una densidad de entre 0,900 y 0,910 g/cm³.
15. Copolímero de etileno que tiene una distribución bimodal del peso molecular según la reivindicación 10, que tiene un índice de distribución del peso molecular de entre 2,8 y 30,
- 35 16. Copolímero de etileno que tiene una distribución bimodal del peso molecular según la reivindicación 10, que se usa para una película soplada, una película vaciada, un moldeo por inyección, un moldeo por soplado o una tubería.

[Fig. 1]



[Fig. 2]



[Fig. 3]

