

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 682 252**

51 Int. Cl.:

C08F 210/16 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

C08F 2/34 (2006.01)

C08F 4/659 (2006.01)

C08F 4/6592 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.12.2012 PCT/EP2012/074792**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.06.2013 WO13087531**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.12.2012 E 12799164 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.05.2018 EP 2791189**

54 Título: **Nuevos polímeros**

30 Prioridad:

14.12.2011 EP 11193461

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

19.09.2018

73 Titular/es:

INEOS EUROPE AG (100.0%)

Avenue des Uttins, 3

1180 Rolle (Vaud), CH

72 Inventor/es:

PANNIER, GAELLE y

CHAI, CHOON KOOI

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 682 252 T3

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

DESCRIPCIÓN

Nuevos polímeros

- 5 La presente invención se refiere a polímeros novedosos y en particular a copolímeros novedosos de etileno y α -olefinas. En particular, la presente invención se refiere a copolímeros novedosos preparados mediante el uso de soportes de activación en particular soportes usados en presencia de complejos de metaloceno.
- El uso de los soportes de activación, en particular con catalizadores de metaloceno, proporciona ventajas para el funcionamiento tanto en procedimientos de fase gaseosa como de suspensión para la polimerización de etileno o la copolimerización de etileno y α -olefinas que tienen de 3 a 10 átomos de carbono.
- 10 En los últimos años se han producido muchos avances en la producción de homopolímeros y copolímeros de poliolefinas debido a la introducción de catalizadores de sitio único tales como catalizadores de metaloceno. Los catalizadores de metaloceno ofrecen la ventaja de, en general, una actividad más alta que los catalizadores de Ziegler tradicionales y se describen habitualmente como catalizadores que son de sitio único en la naturaleza.
- 15 Los sistemas de catalizador de sitio único anteriores, tales como los complejos de metaloceno, se pueden usar para la polimerización de olefinas en solución, suspensión o fase gaseosa. Cuando se usa en la fase gaseosa o en suspensión, el complejo de metaloceno y/o el activador se soportan adecuadamente. Los soportes típicos incluyen óxidos inorgánicos, por ejemplo. sílice o soportes poliméricos se pueden usar alternativamente.
- Se pueden encontrar ejemplos de la preparación de catalizadores de metaloceno soportados para la polimerización de olefinas en los documentos WO 94/26793, WO 95/07939, WO 96/00245, WO 96/04318, WO 97/02297 y EP 642536.
- 20 Los sistemas de catalizador de polimerización soportados anteriormente pueden en algunos casos conducir a ciertas desventajas tales como el coste, las inestabilidades, así como la morfología pobre de los polímeros resultantes, así como los problemas con geles y similares cuando se transforman posteriormente en películas y otros artículos.
- En los últimos años, se han realizado intentos para reemplazar los componentes de activador o cocatalizador de los sistemas de catalizador de polimerización soportados mediante el uso de soportes activadores.
- 25 El documento EP 906920 describe soportes sólidos activadores que contienen flúor para metalocenos en los que la superficie del soporte ha sido modificada por sitios de ácido de Lewis de aluminio (o magnesio) de fórmula Al-F o AlF₂. Los soportes se preparan mediante un método que comprende la reacción de los radicales de OH de superficie con un agente de funcionalización seguido de fluoración.
- Nuestra solicitud en tramitación de EP 10195224.0 describe la activación de soportes preparados mediante el uso de alcoholes y fenoles fluorados. Tales soportes se pueden usar por lo general en presencia de complejos de metaloceno para polimerizaciones realizadas tanto en la fase gaseosa como en suspensión.
- 30 Ahora hemos encontrado sorprendentemente que, en algunas circunstancias, el uso de soportes de activación como un componente de los sistemas de catalizador de polimerización puede conducir a polímeros que tienen propiedades únicas en particular con respecto a su reología y procesabilidad.
- 35 La presencia de LCB puede conducir a una reología mejorada. De este modo, los polímeros son más procesables en la extrusora y presentan una buena estabilidad a la burbuja particularmente apropiada para aplicaciones de películas.
- Una ventaja particular de los nuevos copolímeros de la presente invención es que existe un excelente equilibrio entre el grado de ramificación de cadena larga según lo indicado por el índice Dow de reología (DRI) y la elasticidad de fusión (módulo elástico, G') que es una función tanto de la ramificación de cadena larga como de la distribución del peso molecular. Este equilibrio da como resultado una combinación ventajosa de propiedades deseadas particularmente cuando se dirige a aplicaciones de película.
- 40 La buena procesabilidad de los copolímeros novedosos también se puede caracterizar por un cierto nivel del índice de adelgazamiento por cizalladura, SHI (2.1/210), que es una función tanto de la ramificación de cadena larga como de la distribución del peso molecular, pero es independiente de moléculas peso, Mw.
- 45 Los nuevos copolímeros son por lo tanto particularmente apropiados para la producción de películas y láminas preparadas usando métodos tradicionales bien conocidos en la técnica. Ejemplos de tales métodos son el soplado de película, la colada de película y la orientación del producto parcialmente cristalizado. Las películas presentan una buena procesabilidad, propiedades ópticas y mecánicas mejoradas y buenas propiedades de sellado térmico.
- 50 El documento EP 1360213 describe resinas de película de metaloceno que tienen buenas propiedades mecánicas, excelentes propiedades ópticas y muy buen potencial de extrusión. Las resinas presentan índices de fusión M_{l2} del intervalo de 0.001 a 150 g/10 min y un índice Dow de reología (DRI) alto de al menos 20/M_{l2}. Las resinas se preparan

adecuadamente a partir de sistemas de catalizador de dicloruro de etileno bis (4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil) circonio/MAO.

5 El documento US 5674342 describe polímeros de etileno que tienen un DRI de al menos 0.1 y preferiblemente al menos 0.3 y una relación de flujo de fusión (I_{10}/I_2) en el intervalo de 8 a aproximadamente 12. Los polímeros específicamente ejemplificados presentan DRI en el intervalo de 0.3 a 0.7 y distribuciones del peso molecular (Mw/Mn) en el intervalo 2.15 - 3.4.

10 La publicación anterior WO 06/085051 describe copolímeros de etileno y alfa-olefinas que tienen distribuciones del peso molecular más amplias (Mw/Mn) en el intervalo de 3.5 a 4.5. Estos copolímeros presentaban un módulo elástico de fusión G' ($G'' = 500$ Pa) en el intervalo de 40 a 150 Pa y una energía de activación de flujo (E_a) en el intervalo 28 - 45 kJ/mol pero que tenían cantidades bajas o moderadas de LCB.

En otra publicación anterior WO 08/074689 (EP 1935909) describimos copolímeros novedosos de etileno y alfa-olefinas que tienen índice de fusión MI_2 (2.16 kg, 190 °C) índice Dow de reología (DRI) normalizado, $[DRI/MI_2]$, por lo general menos de 3 sobre un módulo elástico de fusión G' ($G'' = 500$ Pa), intervalo de 40 - 150 Pa, pero con una procesabilidad más equilibrada con propiedades mejoradas.

15 La publicación reciente WO 11/089112 describió distribuciones del peso molecular amplias (Mw/Mn hasta 20) copolímeros novedosos de etileno y alfa-olefinas dando un índice Dow de reología normalizado (DRI) índice de fusión MI_2 (2.16 kg, 190 °C), $[DRI/MI_2] > 2.65$.

20 Ahora hemos desarrollado copolímeros novedosos de etileno y alfa-olefinas que tienen un índice de fusión MI_2 (2.16 kg, 190 °C) índice Dow de reología normalizado (DRI), $[DRI/MI_2]$, en distribuciones del peso molecular más estrechas, para una procesabilidad más equilibrada con propiedades mejoradas, particularmente las apropiadas para preparar películas con un excelente equilibrio de propiedades ópticas, mecánicas y de procesamiento.

De este modo según un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un copolímero de etileno y una α -olefina, teniendo dicho copolímero

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

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

(c) una distribución del peso molecular (Mw/Mn, por GPC convencional) en el intervalo 2.0-4.5,

(d) un factor de partición de comonomero, $C_{pf} > 1$, y

(e) un índice de fusión MI_2 (2.16 kg, 190 °C) del índice Dow de reología normalizado (DRI), $[DRI/MI_2]$ en el intervalo 3 - 20,

30 La densidad es preferiblemente del intervalo de 0.910 - 0.930 g/cm³ y más preferiblemente en el intervalo de 0.915 - 0.925 g/cm³.

El índice de fusión MI_2 (2.16 kg, 190 °C) está preferiblemente en el intervalo de 0.1 a 25 g/10 min y más preferiblemente en el intervalo de 0.5 a 5 g/10 min.

35 La distribución del peso molecular (Mw/Mn, por GPC convencional) está preferiblemente en el intervalo de 2.5 - 4.5, más preferiblemente en el intervalo de 3.0 - 4.5 y más preferiblemente en el intervalo de 3.0 - 4.0.

Los copolímeros tienen un índice Dow de reología (DRI) ≥ 6 , preferiblemente en el intervalo 9-25, más preferiblemente en el intervalo 13-25 y más preferiblemente en el intervalo 13-20.

La relación $[DRI/MI]$ está preferiblemente en el intervalo 6 - 20 y más preferiblemente en el intervalo 6 - 18.

40 Los copolímeros según la presente invención presentan un módulo elástico de fusión G' ($G'' = 500$ Pa) a 190 °C en el intervalo de 40-150 Pa, preferiblemente en el intervalo de 65-150 Pa, más preferiblemente en el intervalo 70 - 120 Pa y más preferiblemente en el intervalo de 70 - 105 Pa.

Los copolímeros según la presente invención presentan características de comportamiento reológico y de procesabilidad específicas que satisfacen la siguiente ecuación que relaciona el índice Dow de reología (DRI) y el índice de adelgazamiento por cizalladura, SHI (2.1/210),

45
$$SHI (2.1/210) \leq [0.2351 \times DRI] + C$$

donde C tiene un valor de 3.4, preferiblemente un valor de 3.0 y más preferiblemente un valor de 2.7.

El factor de partición de comonomero, C_{pr} está preferiblemente en el intervalo de 1.1-1.50, más preferiblemente en el intervalo de 1.1-1.45.

Los copolímeros según la presente invención son preferiblemente monomodales.

5 Por monomodal se entiende una composición preparada con un solo catalizador en un sistema de polimerización. El sistema de polimerización puede comprender preferiblemente un único reactor, pero también puede comprender varios reactores, que pueden estar conectados en serie o en paralelo, a condición de que en todos los reactores se mantengan las mismas condiciones de polimerización. Por el término reactor único se entiende la zona del reactor que tiene la misma composición. Esto está en contraste con una composición bimodal o multimodal preparada en dos o más reactores en los que diferentes condiciones de polimerización en los dos o más reactores pueden conducir a la formación de diferentes polímeros en cada reactor. Esto también difiere de las composiciones multimodales hechas en uno o más reactores en los que se usan dos o más catalizadores, por ejemplo, en donde se usan dos o más catalizadores de diferente composición tales como un catalizador de Ziegler y un catalizador de metalloceno o dos catalizadores de metalloceno diferentes.

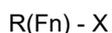
15 De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, los copolímeros son monomodales.

Los nuevos copolímeros de la presente invención se pueden preparar adecuadamente mediante el uso de sistemas catalizadores de polimerización que comprenden soportes de activación como se describe en nuestra solicitud en tramitación EP 10195224.0.

Los soportes de activación se pueden preparar adecuadamente mediante las etapas de

20 (a) combinar (i) un compuesto que contiene flúor que tiene un grupo reactivo y (ii) un compuesto organometálico
 (b) adición de un material de soporte de óxido mineral poroso,
 (c) calentamiento del soporte funcionalizado de la etapa (b) bajo un gas inerte y luego bajo una atmósfera que comprende oxígeno, y
 (d) recuperación del soporte activador.

25 Los compuestos preferidos que contienen flúor tienen la fórmula:



en la que

R es hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, heterohidrocarbilo o heterohidrocarbilo sustituido con hasta 20 átomos que no son hidrógeno,

30 n es 1 - 41, y

X es OH, SH o NR'_2 , y

R' es hidrógeno o hidrocarbilo,

Preferiblemente, R es hidrocarbilo y más preferiblemente alquilo.

Preferiblemente n es 1 - 6.

35 Preferiblemente X es OH.

Compuesto que contiene flúor

Los compuestos apropiados incluyen alcoholes, fenoles, tioles y aminas que contienen flúor.

Los alcoholes alifáticos apropiados incluyen 2,2,2-trifluoroetanol y 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropan-2-ol.

El alcohol preferido es 2,2,2-trifluoroetanol.

40 Los alcoholes aromáticos apropiados incluyen pentafluorofenol, 2-fluorofenol, 3-fluorofenol, 3,5-difluorofenol, 4-fluorofenol, 3,4,5-trifluorofenol y 4-(trifluorometil) fenol.

ES 2 682 252 T3

Los tioles apropiados incluyen 2-fluorobencenotiol, 3-fluorobencenotiol y 4-fluorobencenotiol.

Las aminas apropiadas incluyen 2-bromo-6-fluoroanilina y 2-bromo-4,6-difluoroanilina. Compuesto organometálico

El compuesto organometálico se selecciona por lo general de un derivado alquilado de aluminio, boro, litio o magnesio.

Preferiblemente se selecciona de un derivado alquilado de aluminio o boro tal como trietilaluminio o trietilboro.

- 5 Los compuestos organometálicos más preferidos son compuestos de organoaluminio. Un compuesto de organoaluminio más preferido es trietilaluminio (TEA).

Material de soporte

El óxido mineral poroso se elige ventajosamente de sílice, alúmina o mezclas de los mismos, pero preferiblemente es sílice.

- 10 Las sílices apropiadas son aquellas que tienen áreas superficiales en el intervalo de 100 a 1000 m²/g, preferiblemente en el intervalo de 200 a 600 m²/g.

La sílice apropiada tiene un diámetro medio de partícula entre 15 micras y 150 micras (15 μm <d50 <150 μm).

Las sílices apropiadas incluyen sílices Grace Davison Sylopol 2229 y 2408 o sílices ES70 o CS2050 de PQ Corporation.

- 15 El material de soporte se puede someter a un tratamiento térmico (calcinación) para reducir el contenido de agua o el contenido de hidroxilo del material de soporte. Antes de su uso, el material de soporte se puede someter a tratamiento a 25 °C a 1000 °C, preferiblemente a 100 °C a 1000 °C y más preferiblemente a 150 °C - 850 °C bajo un flujo de gas inerte o bajo presión reducida.

Tratamiento térmico

- 20 El soporte funcionalizado se somete a un tratamiento térmico bajo un gas inerte tal como argón o nitrógeno y se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 100 - 600°C y más preferiblemente en el intervalo de 150 - 450°C.

El soporte se somete luego a tratamiento adicional bajo una atmósfera que comprende oxígeno a una temperatura en el intervalo de 70 - 600°C, preferiblemente en el intervalo de 100 - 600°C y más preferiblemente en el intervalo de 150 - 450 °C.

La atmósfera puede comprender aire u oxígeno puro o mezclas de los mismos.

- 25 Los soportes de activación mencionados anteriormente se pueden usar adecuadamente como componentes de sistemas de catalizador de polimerización de olefina y, como tales, se pueden combinar con catalizadores de polimerización, en particular que comprenden compuestos de metal de transición.

El catalizador de polimerización puede ser por lo general un complejo de metal de transición de los Grupos 3 a 12 de la Tabla Periódica de los Elementos (Versión IUPAC). Los ejemplos de dichos complejos son bien conocidos en la técnica.

- 30 Se han desarrollado varias familias diferentes de complejos de metaloceno. En años anteriores, se desarrollaron catalizadores basados en complejos de metal bis(ciclopentadienil) metal, ejemplos de los cuales se pueden encontrar en los documentos EP 129368 o EP 206794. Se han desarrollado más recientemente complejos que tienen un anillo único o mono ciclopentadienilo. Tales complejos se han denominado complejos de "geometría restringida" y se pueden encontrar ejemplos de estos complejos en los documentos EP 416815 o EP 420436. En ambos de estos complejos, el átomo de metal, por ejemplo, circonio, se encuentra en el estado de oxidación más elevado.

- 35 Sin embargo, se han desarrollado otros complejos en los que el átomo de metal puede estar en un estado de oxidación reducido. Los ejemplos de ambos complejos el bis (ciclopentadienilo) y mono (ciclopentadienilo) se han descrito en los documentos WO 96/04290 y WO 95/00526, respectivamente.

- 40 Los complejos de metaloceno anteriores se han usado por lo general para la polimerización en presencia de un cocatalizador o activador. Por lo general, los activadores son aluminóxanos, en particular metil aluminóxano o alternativamente pueden ser compuestos basados en compuestos de boro.

Ejemplos de estos últimos son boratos tales como tetrafenil- o tetrafluorofenilboratos de amonio sustituidos con trialkilo o triarilboranos tales como tris(pentafluorofenil)borano. Los sistemas de catalizador que incorporan activadores de borato se describen en los documentos EP 561479, EP 418044 y EP 551277.

Más recientemente, se han desarrollado otros sistemas de catalizador de sitio único. Por ejemplo, se basan en complejos metálicos que comprenden metales de transición tardíos, tales como hierro, cobalto, rutenio y manganeso.

Ejemplos de tales compuestos se describen en los documentos WO 98/27124, WO 99/12981, EP 1015501 y EP 1276777 y se pueden ilustrar mediante [2,6-diacetilpiridinabis(2,6-diisopropilaniil)FeCl₂], 2,6-diacetilpiridinabis (2,4,6-trimetilaniil) FeCl₂ y [2,6-diacetilpiridinabis(2,6-diisopropilaniil)CoCl₂].

Chem Rev 2003, 103, 283-315, Chem Rev 2000, 100, 1169 - 1203 y AngewChemInt Ed 1999, 38, 428 - 447 proporcionan detalles adicionales de complejos de metaloceno apropiados y otros catalizadores de sitio único.

Otros catalizadores incluyen derivados de los grupos 3 - 4 o metales Lantánidos que están en el estado de oxidación formal +2, +3 o +4. Los compuestos preferidos incluyen complejos metálicos que contienen desde 1 a 3 grupos ligandos aniónicos o neutros que pueden ser grupos ligandos aniónicos unidos por enlaces π deslocalizados cíclicos o no cíclicos. Los ejemplos de tales grupos de ligandos aniónicos unidos por enlaces π son grupos dienilo cíclicos o no cíclicos conjugados o no conjugados, grupos alilo, grupos boratabenceno, grupos fosfol y areno. Por el término "unido por enlaces π " se entiende que el grupo ligando está unido al metal compartiendo electrones de un enlace π parcialmente deslocalizado.

Cada átomo en el grupo unido por enlace π deslocalizado puede estar sustituido independientemente con un radical seleccionado del grupo que consiste en hidrógeno, halógeno, hidrocarbilo, halohidrocarbilo, hidrocarbilo, radicales metaloides sustituidos en el que el metaloide se selecciona del Grupo 14 de la Tabla Periódica. En el término "hidrocarbilo" se incluyen radicales alquilo C1-C20 lineales, ramificados y cíclicos, radicales aromáticos C6-C20, etc. Además, dos o más radicales de este tipo pueden formar juntos un sistema de anillos condensados o pueden formar un metalociclo con el metal.

Ejemplos de grupos unidos por enlaces π aniónicos, deslocalizados apropiados incluyen ciclopentadienilo, indenilo, fluorenilo, tetrahidroindenilo, tetrahidrofluorenilo, octahidrofluorenilo, etc., así como grupos fosfoles y boratabenceno.

Los fosfoles son ligandos aniónicos que son análogos que contienen fósforo a los grupos ciclopentadienilo. Son conocidos en la técnica y se describen en el documento WO 98/50392.

Los boratabencenos son ligandos aniónicos que son análogos que contienen boro al benceno. Son conocidos en la técnica y se describen en Organometallics, 14, 1, 471 - 480 (1995).

Los catalizadores de polimerización preferidos de la presente invención comprenden compuestos de ligandos voluminosos también denominados complejos de metaloceno que contienen al menos uno de los grupos unidos por enlaces π deslocalizados mencionados anteriormente, en particular ligandos de ciclopentadienilo. Tales complejos de metaloceno son aquellos basados en metales del Grupo IVA, por ejemplo, titanio, circonio y hafnio.

Los complejos de metaloceno se pueden representar mediante la fórmula general:



donde L es un ligando de ciclopentadienilo, M es un metal del Grupo 4, Q es un grupo saliente y x y n dependen del estado de oxidación del metal.

Por lo general, el metal del Grupo 4 es titanio, circonio o hafnio, x es ya sea 1 o 2 y los grupos salientes típicos incluyen halógeno o hidrocarbilo. Los ligandos de ciclopentadienilo pueden estar sustituidos, por ejemplo, por grupos alquilo o alquenilo o pueden comprender un sistema de anillo condensado tal como indenilo o fluorenilo.

Se describen ejemplos de complejos de metaloceno apropiados en los documentos EP 129368 y EP 206794. Tales complejos pueden ser dicloruro de bis (ciclopentadienil) circonio sin puente, dicloruro de bis (pentametil) ciclopentadienilo, o puede estar en puente, por ejemplo, dicloruro de etilenbis (indenil) circonio o dicloruro de dimetilsilil (indenil) circonio.

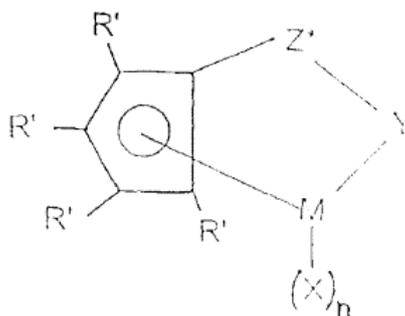
Otros complejos de bis (ciclopentadienil) metaloceno apropiados son aquellos complejos de bis (ciclopentadienil) dieno descritos en el documento WO 96/04290. Los ejemplos de tales complejos son bis(ciclopentadienil) circonio (2,3-dimetil-1,3-butadieno) y etilen bis (indenil) circonio 1,4-difenil butadieno.

Ejemplos de complejos de monociclopentadienilo o monociclopentadienilo sustituidos, apropiados para uso en la presente invención, se describen en los documentos EP 416815, EP 418044, EP 420436 y EP 551277. Los complejos apropiados se pueden representar mediante la fórmula general:



5 en la que Cp es un grupo ciclopentadienilo único o ciclopentadienilo sustituido opcionalmente unido covalentemente a M a través de un sustituyente, M es un metal del Grupo 4 unido en un modo de enlace η^5 al grupo ciclopentadienilo o ciclopentadienilo sustituido, X cada vez que aparece es hidruro o una unidad estructural seleccionada del grupo que consiste en halo, alquilo, arilo, ariloxi, alcoxi, alcoxialquilo, amidoalquilo, siloxialquilo etc. que tienen hasta 20 átomos que no son de hidrógeno y ligandos de base de Lewis neutros que tienen hasta 20 átomos que no son hidrógeno u opcionalmente una X junto con Cp forma un metalociclo con M y n depende de la valencia del metal.

Los complejos de monociclopentadienilo particularmente preferidos tienen la fórmula:



en la que:-

10 R' cada vez que aparece se selecciona independientemente de hidrógeno, hidrocarbilo, sililo, germilo, halo, ciano y combinaciones de los mismos, teniendo dicho R' hasta 20 átomos que no son hidrógeno, y opcionalmente, dos grupos R' (donde R' no es hidrógeno, halo o ciano) juntos forman un derivado divalente del mismo conectado a posiciones adyacentes del anillo de ciclopentadienilo para formar una estructura de anillo condensado;

15 X es hidruro o una unidad estructural seleccionado del grupo que consiste en halo, alquilo, arilo, ariloxi, alcoxi, alcoxialquilo, amidoalquilo, siloxialquilo, etc. que tiene hasta 20 átomos que no son de hidrógeno y ligandos de base de Lewis neutros que tienen hasta 20 átomos que no son de hidrógeno,

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

M es hafnio, titanio o circonio,

Z* es SiR*₂, CR*₂, SiR*₂SiR*₂, CR*₂CR*₂, CR*=CR*, CR*₂SiR*₂, o GeR*₂,

20 en la que:

R* cada vez que aparece es independientemente hidrógeno, o un miembro seleccionado de hidrocarbilo, sililo, alquilo halogenado, arilo halogenado y combinaciones de los mismos, dicha

R* que tiene hasta 10 átomos que no son hidrógeno, y opcionalmente, dos grupos R* de Z* (cuando R* no es hidrógeno), o

25 el grupo R* de Z* y un grupo R* de Y forman un sistema de anillo,

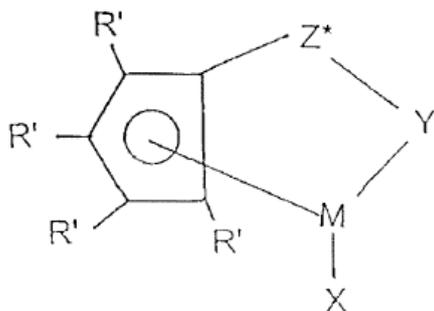
y n es 1 o 2 dependiendo de la valencia de M.

Ejemplos de complejos de monociclopentadienilo apropiados son dicloruro de (tert-butilamido) dimetil (tetrametil- η^5 -ciclopentadienil) silanotitanio y dicloruro de (2-metoxifenilamido) dimetil (tetrametil- η^5 -ciclopentadienil) silanotitanio.

30 Otros complejos de monociclopentadienilo apropiados son aquellos que comprenden ligandos de fosfinimina descritos en los documentos WO 99/40125, WO 00/05237, WO 00/05238 y WO00/32653. Un ejemplo típico de dicho complejo es dicloruro de ciclopentadienil titanio [tri (tert-butil) fosfinimina].

Otro tipo de catalizador de polimerización apropiado para usar en la presente invención son complejos de monociclopentadienilo que comprenden unidades estructurales de heteroalilo tales como circonio (ciclopentadienil) tris (dietilcarbamat) como se describe en los documentos US 5527752 y WO 99/61486.

35 Los complejos de metaloceno particularmente preferidos para uso en la preparación de los catalizadores soportados de la presente invención se pueden representar mediante la fórmula general:



en la que: -

5 R' cada vez que aparece se selecciona independientemente de hidrógeno, hidrocarbilo, sililo, germilo, halo, ciano y combinaciones de los mismos, teniendo dicho R' hasta 20 átomos que no son hidrógeno, y opcionalmente, dos grupos R' (donde R' no es hidrógeno, halo o ciano) juntos forman un derivado divalente del mismo conectado a posiciones adyacentes del anillo de ciclopentadienilo para formar una estructura de anillo condensado;

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

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

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

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

en la que:

R* cada vez que aparece es independientemente hidrógeno, o un miembro seleccionado de hidrocarbilo, sililo, alquilo halogenado, arilo halogenado y combinaciones de los mismos, dicho

15 R* que tiene hasta 10 átomos que no son hidrógeno, y opcionalmente, dos grupos R* de Z* (cuando R* no es hidrógeno), o

el grupo R* de Z* y un grupo R* de Y forman un sistema de anillo.

20 Los ejemplos de grupos X apropiados incluyen s-trans- η^4 -1,4-difenil-1,3-butadieno, s-trans- η^4 -3-metil-1,3-pentadieno; s-trans- η^4 -2,4-hexadieno; s-trans- η^4 -1,3-pentadieno; s-trans- η^4 -1,4-ditolil-1,3-butadieno; s-trans- η^4 -1,4-bis (trimetilsilil) -1,3-butadieno; s-cis- η^4 -3-metil-1,3-pentadieno; s-cis- η^4 -1,4-dibencil-1,3-butadieno; s-cis- η^4 -1,3-pentadieno; s-cis- η^4 -1,4-bis (trimetilsilil) -1,3-butadieno, formando dicho grupo s-cisdieno un complejo π como se define en este documento con el metal.

Más preferiblemente, R' es hidrógeno, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, bencilo o fenilo o los grupos 2R' (excepto el hidrógeno) están unidos entre sí, siendo así el grupo $\text{C}_5\text{R}'_4$ completo, por ejemplo, un grupo indenilo, tetrahidroindenilo, fluorenilo, terahidrofluorenilo u octahidrofluorenilo.

25 Los grupos Y altamente preferidos son grupos que contienen nitrógeno o fósforo que contienen un grupo correspondiente a la fórmula -N(R'')- o -P(R'')- en la que R'' es hidrocarbilo C_{1-10} .

Los complejos más preferidos son complejos de amidosilano o amidoalcanodiilo.

Los complejos más preferidos son aquellos en donde M es titanio.

30 Los complejos específicos apropiados para usar en la preparación de los catalizadores soportados de la presente invención son los descritos en el documento WO 95/00526 y se incorporan en este documento como referencia.

Un complejo particularmente preferido para usar en la preparación de los catalizadores soportados de la presente invención es (t-butilamido) (tetrametil- η^5 -ciclopentadienil) dimetil silanetitanio- η^4 -1.3-pentadieno.

La carga (metal de transición) en los catalizadores soportados de la presente invención está por lo general en el intervalo de 0.1 $\mu\text{mol/g}$ a 1 mmol/g.

35 El catalizador de polimerización y los soportes de activación se pueden combinar de cualquier manera apropiada.

Preferiblemente, el soporte de activación y el catalizador de polimerización se combinan en un solvente apropiado.

El sistema de catalizador soportado activado se puede usar opcionalmente en presencia de material captador tal como un compuesto organometálico.

Preferiblemente, el compuesto organometálico es un compuesto de organoaluminio.

5 Un compuesto de organoaluminio más preferido es triisobutilaluminio.

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se proporcionan copolímeros de etileno y α -olefinas como se define anteriormente en este documento, dichos copolímeros preparados mediante el uso de un sistema catalítico para la polimerización de olefinas que comprende

(a) un compuesto de metal de transición, y

10 (b) un soporte activado como se define anteriormente o preparado por el procedimiento definido arriba.

El soporte activado preferido es un soporte fluorado.

El material de soporte preferido es sílice.

El compuesto de metal de transición preferido es un metaloceno.

15 Los copolímeros de la presente invención se preparan más adecuadamente en procedimientos en fase gaseosa o en suspensión.

20 Un procedimiento en suspensión por lo general usa un diluyente de hidrocarburo inerte y temperaturas desde aproximadamente 0 °C hasta una temperatura justo por debajo de la temperatura a la que el polímero resultante llega a ser sustancialmente soluble en el medio de polimerización inerte. Los diluyentes apropiados incluyen tolueno o alcanos tales como hexano, propano o isobutano. Las temperaturas preferidas son desde aproximadamente 30 °C a aproximadamente 200 °C, pero preferiblemente desde aproximadamente 60 °C a 100 °C. Los reactores de bucle son ampliamente usados en los procedimientos de polimerización en suspensión.

25 Los procedimientos en fase gaseosa para la polimerización de olefinas, especialmente para la homopolimerización y la copolimerización de etileno y α -olefinas, por ejemplo 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, 4-metil-1-penteno son bien conocidos en la técnica.

Las condiciones de funcionamiento típicas para la fase gaseosa son de 20 °C a 100 °C y más preferiblemente de 40 °C a 85 °C con presiones desde subatmosféricas hasta 100 bar.

30 Los procedimientos en fase gaseosa particularmente preferidos son los que operan en un lecho fluidizado. Ejemplos de tales procedimientos se describen en los documentos EP 89691 y EP 699213, siendo este último un procedimiento particularmente preferido para usar con los catalizadores soportados de la presente invención.

Los procedimientos de polimerización particularmente preferidos son aquellos que comprenden la polimerización de etileno o la copolimerización de etileno y α -olefinas que tienen de 3 a 10 átomos de carbono.

La α -olefina preferida es 1-hexeno.

35 Los nuevos copolímeros de la presente invención se preparan preferiblemente en la fase gaseosa. Un procedimiento preferido se realiza en un único reactor.

Un procedimiento particularmente preferido es un procedimiento continuo.

La presente invención se ilustrará adicionalmente con referencia a los siguientes ejemplos:

Ejemplos

Método para análisis elementales

40 (a) Fluoruro

El contenido de fluoruro se determinó por análisis potenciométrico usando un electrodo selectivo. Para este propósito, la muestra se preparó mediante combustión Wurzschnitt seguida de tratamiento ácido. Estos métodos son bien conocidos en la técnica.

5 El principio de combustión según Wurzschnitt reside en la conversión cuantitativa de especies fluoradas en fluoruros inorgánicos después de una reacción de combustión que tiene lugar explosivamente en bombas de níquel puro herméticas en las que se introdujo la muestra, etilenglicol en la ignición y peróxido de sodio como un oxidante

10 Los residuos de la combustión se recogen en agua desionizada. El exceso de peróxido de sodio se hidroliza. El peróxido de hidrógeno formado se descompone al agregar una sal de cobalto y una suave ebullición. Una vez que la solución residual se lleva al pH requerido (~ 5 con HNO₃), la cantidad de iones fluoruro en la solución se determina mediante un electrodo selectivo. El ensayo se realiza por calibración externa (potencial versus log de la concentración de fluoruro). Las soluciones estándar (preparadas a partir de NaF) y las muestras se miden en las mismas condiciones.

La adición de una solución reguladora apropiada (ácido ciclohexilendiamina-tetraacético) se usa para ajustar el pH para fijar la fuerza iónica de la solución y romper las moléculas complejadas, midiendo así la concentración de iones fluoruro.

15 A partir de los potenciales medidos en las muestras, las concentraciones de iones fluoruro se calculan usando los parámetros de la curva de calibración previamente establecida.

(b) Aluminio

20 El contenido de aluminio se determinó mediante espectroscopía de fluorescencia de rayos X. Para este propósito, la muestra se calcinó en un crisol de Pt-Au en presencia de tetraborato de litio. A una temperatura de entre 1000 y 1100 °C, el catalizador se disuelve en el borato fundido. El vidrio homogéneo resultante se conforma en discos que se examinan en un espectrómetro de fluorescencia de rayos X.

La calibración del instrumento se realiza con vidrios de tetraborato que contienen sales de litio de los elementos que se van a determinar en cantidades conocidas.

Preparación del soporte de activación S2

(a) Tratamiento térmico de sílice

25 La sílice (CS2050 de PQ Corporation) se sometió al siguiente procedimiento de calentamiento bajo flujo de nitrógeno en lotes de 15 g.

de 30 °C a 100 °C en una hora

de 100 °C a 130 °C en 30 minutos

de 130 °C a 250 °C en una hora

30 mantenido a 250 °C, durante cuatro horas

La sílice resultante tiene una concentración de silanol en la superficie de 2.5 mmol por gramo cuando la temperatura de activación es de 250 °C.

(b) Reacción de 2,2,2-trifluoroetanol con compuesto de organoaluminio

35 A 45 mL de trietilaluminio (1M en hexano seco, 45 mmoles) a 0 °C se le añadieron 3.22 ml de 2,2,2-trifluoroetanol (4.51 g, 45 mmoles) a 0 °C mediante adición gota a gota y la mezcla se agitó durante una hora a 0 °C para producir el producto B.

(c) Funcionalización del soporte

40 A una suspensión de 15 g de sílice calcinada anterior se le añadieron 45 mmoles de B (1.2 equivalentes/grupos silanol de superficie), a temperatura ambiente. Esta suspensión se agitó durante una hora. El solvente se eliminó por decantación y la sílice se lavó con hexano seco (5 x 50 mL). La sílice modificada resultante se secó luego al vacío.

Esta sílice modificada se sometió a continuación a un lecho fluido de nitrógeno caliente, seguido de un lecho fluido de aire seco caliente de la siguiente manera:

Lecho de fluido de nitrógeno caliente:

de 30 °C a 130 °C en una hora

mantenido a 130 °C, durante una hora

de 130 °C a 450 °C en una hora

mantenido a 450 °C, durante cuatro horas

Lecho de fluido de aire seco caliente:

5 de 30 °C a 130 °C en una hora

mantenido a 130 °C, durante dos horas

de 130 °C a 450 °C en una hora

mantenido a 450 °C, durante ocho horas

Preparación del soporte de activación S3

10 (a) Tratamiento térmico de sílice

La sílice (CS2050 de PQ Corporation) se sometió al siguiente procedimiento de calentamiento bajo flujo de nitrógeno en lotes de 15 g.

de 30 °C a 100 °C en una hora

de 100 °C a 130 °C en 30 minutos

15 de 130 °C a 450 °C en una hora

mantenido a 450 °C, durante cuatro horas

La sílice resultante tiene una concentración de silanol en la superficie de 2.1 mmol por gramo cuando la temperatura de activación es 450 °C.

(b) Reacción de 2,2,2-trifluoroetanol con compuesto de organoaluminio

20 A 20.3 mL de trietilaluminio (1 M en hexano seco, 20.3 mmoles) a 0 °C se le añadieron 1.45 mL de 2,2,2-trifluoroetanol (2.03 g, 20.3 mmoles) y la mezcla se agitó durante una hora a 0 °C para producir el producto B.

(c) Funcionalización del soporte

25 A una suspensión de 8 g de sílice calcinada anterior se le añadieron 20.3 mmoles de B (1.2 equivalentes/grupos silanol de superficie), a temperatura ambiente. Esta suspensión se agitó durante una hora. El solvente se eliminó por decantación y la sílice se lavó con hexano seco (5 x 50 mL). La sílice modificada resultante se secó luego al vacío.

Esta sílice modificada se sometió a continuación a un lecho fluido de nitrógeno caliente, seguido de un lecho fluido de aire seco caliente como se describe en el ejemplo 1.

Preparación del soporte de activación S4

(a) Tratamiento térmico de sílice

30 La sílice (CS2050 de PQ Corporation) se sometió al siguiente procedimiento de calentamiento bajo flujo de nitrógeno en lotes de 15 g.

de 30 °C a 100 °C en una hora

de 100 °C a 130 °C en 30 minutos

de 130 °C a 250 °C en una hora

35 mantenido a 250 °C, durante cuatro horas

La sílice resultante tiene una concentración de silanol en la superficie de 2.5 mmol por gramo cuando la temperatura de activación es de 250 °C.

(b) Reacción de 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropan-2-ol con compuesto de organoaluminio

A 42.7 mL de trietilaluminio (1 M en hexano seco, 42.7 mmoles) a 0 °C se le añadieron 3.57 mL de 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropan-2-ol (5.8 g, 34.4 mmoles) por adición gota a gota y la mezcla se agitó durante una hora a 0 °C para producir el producto C.

5 (c) Funcionalización del soporte

A una suspensión de 14.28 g de la sílice calcinada anterior se le añadieron 34.4 mmoles de C (1.04 equivalentes/grupos silanol de superficie), a temperatura ambiente. Esta suspensión se agitó durante una hora. El solvente se eliminó por decantación y la sílice se lavó con hexano seco (5 x 50 mL). La sílice modificada resultante se secó luego al vacío.

10 Esta sílice modificada se sometió a continuación a un lecho fluido de nitrógeno caliente, seguido de un lecho fluido de aire seco caliente como se describe en el ejemplo 1.

Preparación del soporte de activación S5

(a) Tratamiento térmico de sílice

La sílice (CS2050 de PQ Corporation) se sometió al siguiente procedimiento de calentamiento bajo flujo de nitrógeno en lotes de 15 g.

15 de 30 °C a 100 °C en una hora

de 100 °C a 130 °C en 30 minutos

de 130 °C a 450 °C en una hora

mantenido a 450 °C, durante cuatro horas

20 La sílice resultante tiene una concentración de silanol en la superficie de 2.1 mmol por gramo cuando la temperatura de activación es 450 °C.

(b) Reacción de 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropan-2-ol con compuesto de organoaluminio

A 15.4 mL de trietilaluminio (1 M en hexano seco, 15.4 mmoles) a 0 °C se le añadieron 1.61 mL de 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropan-2-ol (2.6 g, 15.5 mmoles) y la mezcla se agitó durante una hora a 0 °C para producir el producto C.

(c) Funcionalización del soporte

25 A una suspensión de 6.04 g de sílice calcinada anterior se le añadieron 15.2 mmoles de C (1.2 equivalentes/grupos silanol de superficie), a temperatura ambiente. Esta suspensión se agitó durante una hora. El solvente se eliminó por decantación y la sílice se lavó con hexano seco (5 x 50 mL). La sílice modificada resultante se secó luego al vacío.

Esta sílice modificada se sometió a continuación a un lecho fluido de nitrógeno caliente, seguido de un lecho fluido de aire seco caliente como se describe en el ejemplo 1.

30 Preparación del soporte comparativo CE

Se preparó un soporte usando el siguiente procedimiento según el documento WO 2007/014889:

Deshidroxilación de sílice a 450 °C bajo lecho fluido de nitrógeno (2.1 mmol de grupos silanol/g)

alquilación de sílice con trietilaluminio (2 equivalentes/grupos silanol)

lavados con alcano y secado al vacío

35 lecho fluidizado de nitrógeno caliente, lecho fluido de aire seco caliente y finalmente se calentó en un lecho fluido de nitrógeno con 10% en peso de (NH₄)₂SiF₆.

Resumen de análisis elementales:

Soporte	Temperatura de activación de sílice (°C)	Contenido de F (% en peso)	Contenido de Al (% en peso)	Proporción F/AL (mol/mol)
---------	--	----------------------------	-----------------------------	---------------------------

S2	250	7.7	4.9	2.2
S3	450	6.7	4.7	2.04
S4	250	8.7	5.5	2.23
S5	450	7.9	4.9	2.26
CE	250	7.0	5.9	1.68

1. Formulaciones de catalizadores:

Los soportes S2 y S4 se usaron para formular dos catalizadores, siguiendo la misma ruta de síntesis:

5 Se preparó una premezcla de (C₅Me₄SiMe₂N^tBu) Ti (η^4 -1,3-pentadieno) (2.525 mM en hexano) y triisobutilaluminio (1 M en hexano) a temperatura ambiente [Al/Ti mol/mol = 50]. Se añadió una porción de esta solución a 100 mg de soporte de activación para alcanzar una carga de Ti de 30 μ mol de Ti/gramo de soporte de activación. Después de un tiempo de reacción de 30 minutos, el solvente se eliminó al vacío y se obtuvo un polvo de catalizador seco.

Se formuló otro catalizador usando el soporte comparativo de la siguiente manera:

10 Se preparó una premezcla de (C₅Me₄SiMe₂N^tBu) Ti (η^4 -1,3-pentadieno) (2.525 mM en hexano) y triisobutilaluminio (1 M en hexano) a temperatura ambiente {Al/Ti (mol/mol = 50). Se añadió una porción de esta solución a 100 mg de soporte de activación para alcanzar una carga de Ti de 30 μ mol de Ti/gramo de soporte activador. Después de un tiempo de reacción de 60 minutos, el catalizador se lavó 5 veces con solvente de hexano seco y el solvente se eliminó al vacío y se obtuvo un polvo catalizador seco (CE 4).

2. Condiciones de polimerización:

15 Los ensayos de polimerización se realizaron a 10 bar de presión de etileno a 80 °C, durante 60 minutos. Se inyectó sílice alquilada (SiOH/TEA) como secuestrante antes de la adición del catalizador. Se usó una sal seca como lecho de siembra. Los catalizadores se inyectaron en los reactores a 80 °C con una descarga de isobutano. Los catalizadores activadores basados en soporte se suspendieron en aceite mineral antes de la inyección.

20 El hidrógeno y el hexeno se regularon mediante el uso de un espectrómetro de masas para mantener las relaciones molares H₂/C₂ y C₆/C₂ constantes a respectivamente 0.13 y 0.55 mol/mol.

Se estudió también (CE3) un catalizador soportado de referencia interna (sistema de catalizador de metalloceno soportado sobre sílice preparado usando el procedimiento según el documento WO 05/019275).

3. Resultados de polimerización:

TABLA 1

Ejemplo	Soporte (mg)	Ti (μ mol)	Productividad (g/g)	Actividad (kg/mmol/Ti/h)
1	S2 (24 mg)	0.7	475	16.29
2	S4 (29.9 mg)	0.9	478	15.89
CE3	referencia interna (23 mg)	1.4	461	7.57
CE4	CE (25 mg)	0.75	500	16.67

25

Las propiedades de los nuevos copolímeros de la presente invención (Ejemplos 1 y 2) así como un copolímero preparado a partir de los soportes comparativos anteriores (CE3 y CE4) así como varios ejemplos de la técnica anterior (CE 5 - 7) se muestran en la Tabla 2.

	Ej 1	Ej 2	CE3	CE4	CE5	CE6	CE7
Densidad (g/cm ²)	0.9229	0.9252	0.9208	0.9234	0.9191	0.919	0.9398
Ml ₂ (2.16 kg/190 °C)	1.00	0.76	0.87	0.18	1.1	1.17	0.62
SHI (2.1/210) a 190 °C	5.29	5.73	3.74	6.37	4.38	3.60	6.29
índice Dow de reología (DRI) a 190 °C	13.5	13.7	0.402	3.9	1.152	0.256	11.7
DRI/Ml ₂	13.5	18.0	0.462	21.5	1.047	0.219	18.9
G'(G''= 500Pa), (Pa) a 190 °C	98	104	44	133	59	43.5	98
Ea (kJ/mol) a 190 °C	31.9	31.0	31				
Mw/Mn (GPC convencional)	3.3	3.4		5.6	3.9	3.7	4.8
Factor de partición del comonomero, C _{pf}	1.40	1.23	1.24				1.52

CE3 - basado en catalizador soportado preparado según el documento WO 05/019275.

CE4: basado en el soporte preparado según el documento WO 2007/014889

CE5 - basado en el ejemplo 3 del documento WO 2006/085051

5 CE6 - basado en el ejemplo 5 del documento WO 2008/074689

CE7 - basado en el ejemplo 4 del documento EP 2348057

10 CE4 representa un copolímero preparado mediante el uso de un sistema catalítico que comprende un soporte activador preparado por un método diferente al de la presente invención. CE3, CE5 y CE6 representan copolímeros preparados mediante el uso de sistemas catalíticos de metaloceno soportados sobre sílice activados por activadores iónicos. CE7 representa un polímero preparado en un procedimiento de fase de suspensión en reactor dual.

Propiedades del polímero

Métodos de prueba (polímeros)

Índice de fusión: Ml₂ (190°C/2.16 kg) se midió según los procedimientos de ISO 1133 a 190°C usando cargas de 2.16 kg.

15 La densidad del polietileno se midió según ISO 1183-1 (Método A) y la placa de muestra se preparó según ASTM D4703 (Condición C) donde se enfrió bajo presión a una velocidad de enfriamiento de 15 °C/min de 190 °C a 40 °C.

Análisis reológico dinámico

20 Para caracterizar el comportamiento reológico de polímeros de etileno sustancialmente lineales, S Lai and GW Knight introdujeron (ANTEC '93 Proceedings, Insite (TM) Technology Polyolefins (ITP)-New Rules in the Structure/Rheology Relationship of Ethylene &-Olefin Copolymers, New Orleans, La., May 1993) una nueva medición reológica, the Dow Rheology Index (DRI) which expresses a polymer's "normalized relaxation time as the result of long chain branching". S. Lai et al; (ANTEC '94, Dow Rheology Index (DRI) for Insite(TM) Technology Polyolefins (ITP): Unique structure-Processing Relationships, pp. 1814-1815) definió el DRI como el grado en que se conoce la reología de los copolímeros de etileno-octeno como ITP (Dow's Insite Technology Polyolefins) que incorpora ramas de cadena larga en la cadena principal del polímero se desvía de la reología de las poliolefinas homogéneas lineales convencionales que se informa que no tienen ramificaciones de cadena larga (LCB) mediante la siguiente ecuación normalizada:

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

donde τ_0 es el tiempo de relajación característico del material y η_0 es la viscosidad compleja a velocidad de cizallamiento cero del material. El DRI se calcula por ajuste de mínimos cuadrados de la curva reológica (viscosidad

compleja dinámica $\eta^*(\omega)$ frente a la frecuencia aplicada (ω), por ejemplo, 0.01 - 100 rads/s) como se describe en la Patente de los Estados Unidos No. 6,114,486 con la siguiente ecuación cruzada generalizada, esto es.

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

5 en la que n es el índice de la ley de potencia del material, $\eta^*(\omega)$ y ω son la viscosidad compleja medida y los datos de frecuencia aplicados, respectivamente.

10 Se llevan a cabo mediciones reológicas dinámicas, según ASTM D 4440, en un reómetro dinámico (por ejemplo, reómetro ARES de TA Instruments) con placas paralelas de 25 mm de diámetro en un modo dinámico bajo una atmósfera inerte. Para todos los experimentos, el reómetro ha sido térmicamente estable a 190 °C, durante al menos 30 minutos antes de insertar la muestra moldeada por compresión, debidamente estabilizada (con aditivos antioxidantes) sobre las placas paralelas. Luego las placas se cierran con una fuerza normal positiva registrada en el medidor para asegurar un buen contacto. Después de aproximadamente 5 minutos a 190 °C, las placas se comprimen ligeramente y se recorta el polímero sobrante en la circunferencia de las placas. Se permiten otros 10 minutos para la estabilidad térmica y para que la fuerza normal disminuya nuevamente a cero. Es decir, todas las mediciones se llevan a cabo después de que las muestras se han equilibrado a 190 °C, durante aproximadamente 15 minutos y se procesan bajo una capa de nitrógeno total.

20 Dos experimentos de barrido de tensión (SS) se llevan a cabo inicialmente a 190 °C para determinar la deformación viscoelástica lineal que generaría una señal de torque que es mayor que 10% de la escala inferior del transductor, en el rango de frecuencia completa (por ejemplo, de 0.01 a 100 rad/s). El primer experimento SS se lleva a cabo con una baja frecuencia aplicada de 0.1 rad/s. Esta prueba se usa para determinar la sensibilidad del torque a baja frecuencia. El segundo experimento SS se lleva a cabo con una alta frecuencia aplicada de 100 rad/s. Esto es para asegurar que la tensión aplicada seleccionada se encuentre dentro de la región viscoelástica lineal del polímero de manera que las mediciones reológicas oscilatorias no induzcan cambios estructurales en el polímero durante la prueba. Además, se lleva a cabo un experimento de barrido temporal (TS) con una baja frecuencia aplicada de 0.1 rad/s en la tensión seleccionada (según lo determinado por los experimentos SS) para verificar la estabilidad de la muestra durante la prueba.

25 Los valores de módulo de almacenamiento (o elástico) (G'), módulo de pérdida (o viscosidad) (G''), módulo complejo (G^*), viscosidad compleja (η^*) y $\tan \delta$ (la proporción de módulo de pérdida y módulo de almacenamiento, G''/G') en función de la frecuencia (ω) a una temperatura dada (por ejemplo, 190 °C).

30 Mediciones del módulo elástico de fusión G' ($G'' = 500$ Pa) y del índice de adelgazamiento por cizalladura SHI (2.1/210) a 190 °C:

El experimento de barrido de frecuencia (FS) se lleva a cabo a 190°C usando el nivel de tensión seleccionado apropiadamente anterior y luego se analizan los datos reológicos dinámicos medidos de este modo usando el software de reómetro (por ejemplo, Software Rheometrics RHIOS V4.4 o TA Orchestrator) para determinar el módulo elástico de fusión G' ($G'' = 500$ Pa) a una constante, valor de referencia (500 Pa) de módulo viscoso de fusión (G'').

35 El valor del índice de adelgazamiento por cizalladura (SHI) se define como la proporción de dos viscosidades complejas (η^*) calculadas en dos valores de referencia de módulo complejo (G^*). El índice de adelgazamiento por cizalladura SHI (2.1/210) se obtiene calculando las viscosidades complejas η^* (2.1 kPa) y η^* (210 kPa) a un valor constante de módulo complejo de 2.1 kPa y 210 kPa, respectivamente, es decir, $SHI (2.1/210) = \eta^* (2.1 \text{ kPa})/\eta^* (210 \text{ kPa})$.

Medición de energía de activación de flujo (E_a)

40 Las propiedades reológicas dinámicas en masa (por ejemplo, G' , G'' y η^*) de todos los polímeros se midieron luego en función de la frecuencia (ω) a 170 °, 190 ° y 210 °C. A cada temperatura, los barridos se realizaron en función de la frecuencia de corte angular (de 100 a 0.01 rad/s) a una tensión de cizallamiento constante determinada de forma apropiada por el procedimiento anterior.

45 Los datos reológicos dinámicos se analizaron luego usando el software Rheometrics (TA Orchestrator). Se seleccionaron las siguientes condiciones para la superposición de tiempo-temperatura (t-T) y la determinación de las energías de activación de flujo (E_a) según una ecuación de Arrhenius, $a_T = \exp(E_a/kT)$, que relaciona el factor de cambio (a_T) con E_a :

Parámetros reológicos: $G'(\omega)$, $G''(\omega)$ y $\eta^*(\omega)$

Temperatura de referencia: 190 °C

ES 2 682 252 T3

Método de cambio:	2D (es decir, desplazamientos horizontales y verticales) Minimización
Método de cálculo:	minimización residual
Precisión de cambio:	alta
Modo de interpolación:	Spline cúbico

Análisis de cromatografía por permeabilidad en gel a alta temperatura (exclusión de tamaño) por calibración (GPC convencional) para la determinación aparente de la distribución del peso molecular

5 La distribución del peso molecular aparente y los promedios asociados, no corregidos para la ramificación de cadena larga, se determinaron por cromatografía de permeación en gel (o exclusión por tamaño) según ISO16014-1, ISO 16014-2 y 16014-4, usando un PL 220 de Polymer Laboratories, con 4 columnas WATERS STYRAGEL HMW 6E de 30 cm de longitud y 1 columna de protección Waters Styragel de 4.6 x 30 mm y un detector de refractómetro diferencial. El solvente usado fue 1,2,4-triclorobenceno a 150 °C, que se estabilizó con BHT, de una concentración de 0.2 g/litro y se filtró con un filtro de plata Osmonics Inc. de 0.45 µm. Se prepararon soluciones de polímero con una concentración de 0.8 g/litro a 160 °C, durante una hora con agitación solo durante los últimos 30 minutos. El volumen de inyección nominal se estableció en 400 µl y la velocidad de flujo nominal fue de 1 ml/min.

Se construyó una calibración relativa usando 13 patrones de poliestireno lineal de peso molecular estrecho:

Estándar PS	Peso molecular
1	7 520 000
2	4 290 000
3	2 630 000
4	1 270 000
5	706 000
6	355 000
7	190 000
8	114 000
9	43 700
10	18 600
11	10 900
12	6 520
13	2 950

15 El volumen de elución, V , se registró para cada estándar de PS. El peso molecular de PS se convirtió entonces a equivalente de PE usando los siguientes parámetros de Mark Houwink: $k_{ps} = 1.21 \times 10^{-4} \text{ dl.g}^{-1}$, $\alpha_{ps} = 0.707$, $k_{pe} = 4.06 \times 10^{-4} \text{ dl.g}^{-1}$, $\alpha_{pe} = 0.725$. La curva de calibración $M_w_{PE} = f(V)$ se ajustó entonces con una ecuación lineal de primer orden. Todos los cálculos se realizan con el software Millennium 3.2 de Waters.

Determinación de C_{pf}

(a) Distribución de comonomero o ramificación de cadena corta (SCB) por GPC/IR

20 Medición del contenido de comonomero (SCB) frente al peso molecular

5 El contenido de comonomero en función del peso molecular se midió mediante el acoplamiento de un detector Polymer Char IR5 MCT a su cromatógrafo de permeación en gel (GPC) con una línea de transferencia controlada térmicamente a 150 °C. Se utilizó un software de control GPC-IR de Polymer Char para controlar y supervisar el procedimiento, mientras que los cálculos de distribución de masa molecular y de distribución de ramificación de cadena corta se realizaron con su software GPC One. El IR5 MCT es un detector de infrarrojos con flujo de alta temperatura a través de la celda, que incorpora filtros de interferencia en cinco longitudes de onda diferentes y detector de telururo de cadmio de mercurio (MCT) de alta sensibilidad con enfriamiento termoeléctrico.

La configuración, calibración y operación de este sistema junto con el método para el tratamiento de datos se resumen a continuación:

10 Preparación de la solución de polímero:

- o Concentración de polímero: 1 g/l
- o Solvente: 1,2,4 triclorobenceno estabilizado con 300 ppm de BHT
- o Dispositivo: Automuestreador Polymer Char GPC-IR
- o Temperatura de disolución: 160 °C

15 o Duración: 1 h

Condiciones de GPC

- o Conjunto de columnas: 4 columnas (20 micras) Polymer Labs
- o Fase móvil: 1,2,4 triclorobenceno estabilizado con 300 ppm de BHT
- o Temperatura del horno: 150 °C

20 o Velocidad de flujo: 1 ml/min

o Volumen inyectado: 400 µl

Calibración

Calibración de masa molecular

25 Se construyó una calibración relativa usando 12 estándares de poliestireno de PSS (Polymer Standar Service). Se prepararon ocho soluciones en 1,2,4 triclorobenceno estabilizado con 300 ppm de BHT, combinando los estándares de la siguiente manera:

Estándar PS	Peso molecular	Peso (mg) en 8 ml de TCB
PSS-A	PS 277.000	4
	PS 8400	16
PSS-B	PS 4.410.000	2
	PS 17.600	16
PSS-C	PS 2.520.000	4
	PS3250	16
PSS-D	PS 1.210.000	4
	PS 1250	16
PSS-E	PS 8.910.000	2
	PS 130.000	8

PSS-F	PS 549.000	4
	PS 66.000	8
PSS-G	PS 34.800	8
PSS-H	PS 682	8

5 El volumen de elución, V, se registró para cada estándar de PS y se estableció una curva de calibración para el poliestireno. El peso molecular de PS se convirtió a continuación en equivalente de PE usando el método del factor Q descrito por Sadao Mori and Howard G. Barth (en "Size Exclusion Chromatography", Springer Laboratory, 1999, ISBN 978-3-540-65635-7) como:

$$\text{Mw de PE} = (\text{Mw equivalente de PS}) \times [(\text{factor Q de PE})/(\text{factor Q de PS})]$$

La curva de calibración Mw PE se construyó a partir de los factores Q determinados experimentalmente con la relación como:

$$\text{Mw de PE} = \text{Mw equivalente de PS} \times 0.4316.$$

10 Está controlado contra polietileno estándar NBS1475.

Calibración de IR para la ramificación de cadena corta (SCB)

El cálculo de la ramificación de cadena corta (SCB) se obtiene calibrando la señal del detector IR5 con una serie de estándares de copolímero de etileno y octeno basados en metaloceno, de Polymer Char, identificados de la siguiente manera:

Polymer Char ID	Densidad	Ml ₂	% en peso promedio	CH ₃ /1000 C
Resina A	0,940	1,0	2,07	2,6
Resina B	0,870	1,0	36,70	45,9
Resina C	0,909	1,0	13,23	16,5
Resina D	0,885	1,0	26,77	33,5
Resina E	0,902	1,0	16,83	21,0
Resina F	0,868	0,5	36,20	45,3

15

Las cadenas cortas que se ramifican por 1000 de carbono total se calculan restando el número de grupos metilo por 1000 de carbono total correspondiente a los extremos de la cadena.

20 Con el fin de caracterizar el grado en el que el comonomero se concentra en la parte de alto peso molecular del polímero, los datos de GPC/IR se usaron para calcular un parámetro denominado factor de partición de comonomero, C_{pf}.

(b) Factor de particionamiento del comonomero (C_{pf})

25 El factor de partición de comonomero (C_{pf}) se calcula a partir de datos de GPC/FTIR, como se ha descrito previamente en el documento WO 97/44371, que se incorpora en este documento como referencia. Caracteriza la relación del contenido promedio de comonomero de las fracciones de mayor peso molecular con el contenido promedio de comonomero de las fracciones de menor peso molecular. Se define que un peso molecular más alto y más bajo está por encima o por debajo del peso molecular medio, respectivamente, es decir, la distribución del peso molecular se divide en dos partes de igual peso. C_{pf} se calcula a partir de la siguiente ecuación:

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

5 donde c_i es el contenido de comonomero de fracción molar y w_i es la fracción de peso normalizada determinada por GPC/FTIR para los puntos de datos n FTIR por encima del peso molecular medio. c_j es el contenido de comonomero de la fracción molar y w_j es la fracción en peso normalizada determinada por GPC/FTIR para los puntos de datos m FTIR por debajo del peso molecular medio. Solo las fracciones de peso, w_i o w_j que tienen valores de contenido de comonomero de fracción molar asociados se usan para calcular C_{pf} . Para un cálculo válido, se requiere que n y m sean mayores o iguales a 3. Los datos de FTIR correspondientes a las fracciones de peso molecular por debajo de 5,000 no se incluyen en el cálculo debido a las incertidumbres presentes en dichos datos.

10 Los polímeros producidos usando los nuevos soportes de activación de la presente invención muestran propiedades reológicas mejoradas. En particular, se observaron viscosidades más altas a velocidades de cizallamiento más bajas que proporcionan una mejor estabilidad a las burbujas y menores viscosidades a velocidades de cizallamiento más altas, dando como resultado una mejor procesabilidad en la extrusora.

15 La figura 1 ilustra la viscosidad compleja dinámica, $\eta^*(\omega)$, y la frecuencia aplicada (ω) para polímeros preparados en los ejemplos 1 y 2 en comparación con el polímero de referencia interno (CE 3) que muestra la reología mejorada de polímeros preparados usando los soportes activadores de la invención en comparación con un sistema catalizador soportado tradicional usado en presencia de un activador separado.

20 La figura 2 ilustra el $\text{Tan } \delta (G^*)$ como una función del módulo complejo (G^*) para polímeros producidos en los ejemplos 1 y 2 en comparación con el polímero de referencia interno de CE 3. $\text{Tan } \delta$ es una medida de elasticidad de fusión del polímero que está relacionada con la distribución del peso molecular y el nivel de ramificación de cadena larga del polímero. Se puede usar como un representante de la presencia de ramificación de cadena larga (LCB) en polímeros de distribución de peso molecular similar (M_w/M_n). De este modo, cuanto menor sea el valor de $\text{Tan } \delta$, mayor será la elasticidad de la masa fundida y se espera que el nivel de LCB sea mayor.

Como se indicó, el polímero de referencia interno se preparó según el documento WO 05/019275 y representa el uso de un sistema catalítico conocido por producir polímeros que tienen pequeñas cantidades de LCB.

25 La presencia de LCB también conduce a una reología mejorada. De este modo, los polímeros son más procesables (que se puede extruir) en la extrusora y presentan una buena estabilidad a las burbujas particularmente apropiada para aplicaciones de películas.

REIVINDICACIONES

1. Un copolímero de etileno y un copolímero de α -olefina que tiene
- (a) una densidad en el intervalo de 0.900 - 0.940 g/cm³,
- (b) un índice de fusión Ml_2 (2.16 kg, 190 °C) en el intervalo de 0.01 a 50 g/10 min,
- 5 (c) una distribución del peso molecular (M_w/M_n , por GPC convencional) en el intervalo 2.0 -4.5,
- (d) un factor de partición de comonomero, $C_{pf} > 1$, y
- (e) un índice de fusión Ml_2 (2.16 kg, 190 °C) del índice Dow de reología normalizado (DRI), $[DRI/Ml_2]$ en el intervalo 3 - 20.
- 10 2. Un copolímero según la reivindicación 1 que tiene una distribución del peso molecular (M_w/M_n , por GPC convencional) en el intervalo de 2.5 a 4.5 y preferiblemente en el intervalo de 3.0 a 4.0.
3. Un copolímero según cualquiera de las reivindicaciones precedentes que tiene un $[DRI/Ml_2]$ en el intervalo de 6 a 20 y preferiblemente en el intervalo de 6 a 18.
4. Un copolímero según cualquiera de las reivindicaciones precedentes que tiene un factor de partición de comonomero, C_{pf} en el intervalo de 1.1 a 1.50 y preferiblemente en el intervalo de 1.1 a 1.45.
- 15 5. Un copolímero según cualquiera de las reivindicaciones precedentes que tiene un módulo elástico de fusión $G'(G''=500 \text{ Pa})$ a 190 °C en el intervalo de 40 a 150 Pa.
6. Un copolímero según cualquiera de las reivindicaciones precedentes que tiene un índice Dow de reología (DRI) ≥ 6 , preferiblemente en el intervalo 9-25, más preferiblemente en el intervalo 13-25 y más preferiblemente en el intervalo 13-20.
- 20 7. Un copolímero según cualquiera de las reivindicaciones precedentes que muestra un comportamiento reológico específico y características de procesabilidad que satisfacen la siguiente ecuación al relacionar el índice Dow de reología (DRI) y el índice de adelgazamiento por cizalladura, SHI (2.1/210),
- $$\text{SHI (2.1/210)} \leq [0.2351 \times \text{DRI}] + C,$$
- teniendo C un valor de 3.4, preferiblemente un valor de 3.0 y más preferiblemente un valor de 2.7.
- 25 8. Un copolímero según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el copolímero es monomodal.
9. Un copolímero según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la α -olefina tiene de 3 a 10 átomos de carbono.
10. Un copolímero según la reivindicación 9, en el que la α -olefina es 1-hexeno.
11. Un procedimiento para la preparación de copolímeros según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 que comprende copolimerizar etileno y α -olefinas en presencia de un sistema catalítico que comprende
- 30 (a) un compuesto de metal de transición, y
- (b) un soporte activado.
12. Un procedimiento según la reivindicación 11, en el que el soporte activado es un soporte fluorado.
13. Un procedimiento según la reivindicación 12, en el que el soporte comprende sílice.
- 35 14. Un procedimiento según la reivindicación 11, en el que el compuesto de metal de transición es un metaloceno.
15. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 11 - 14 realizado en la fase gaseosa.
16. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 11 - 15 realizado en un único reactor.

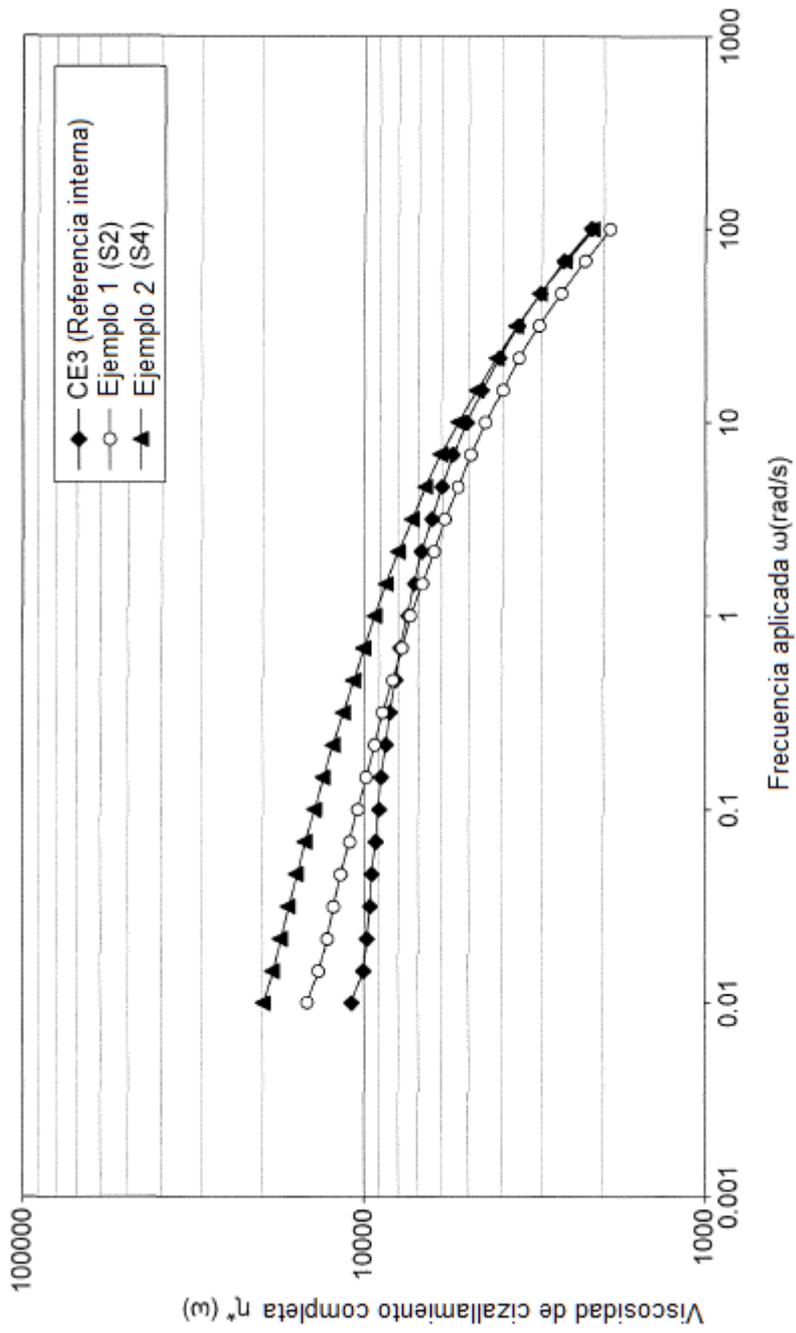


FIG. 1

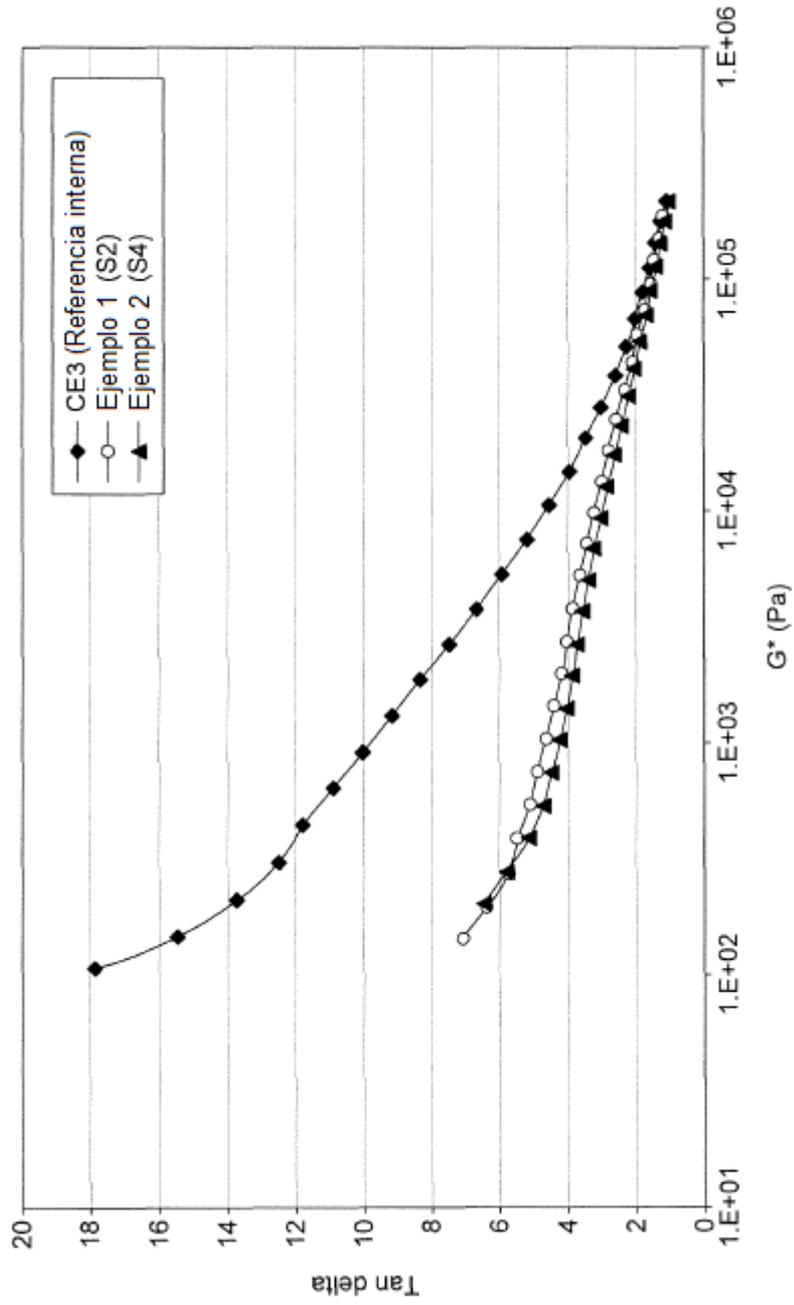


FIG. 2