

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 975 017**

51 Int. Cl.:

C08F 210/16 (2006.01)

C08F 4/6592 (2006.01)

C08F 2/34 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.07.2016 PCT/EP2016/066166**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.01.2017 WO17005867**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.07.2016 E 16736450 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.01.2024 EP 3320003**

54 Título: **Copolímeros y películas de los mismos**

30 Prioridad:

09.07.2015 EP 15176047

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
02.07.2024

73 Titular/es:

**INEOS EUROPE AG (100.0%)
Avenue des Uttins, 3
1180 Rolle (Vaud), CH**

72 Inventor/es:

**DESPORTES, SERGE;
GHOUILA, IMEN;
LALANNE-MAGNE, CLAUDINE y
OSMONT, ERIC**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 975 017 T3

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

DESCRIPCIÓN

Copolímeros y películas de los mismos

5 La presente invención se refiere a copolímeros novedosos y en particular a copolímeros novedosos de etileno y alfa-olefinas, en particular, a polietilenos de baja densidad lineal (LLDPE por sus siglas en inglés) y también a películas producidas a partir de dichos copolímeros.

10 En los últimos años ha habido muchos avances en la producción de copolímeros de poliolefina debido a la introducción de catalizadores de metaloceno. Los catalizadores de metaloceno ofrecen la ventaja de una actividad generalmente mayor que los catalizadores de Ziegler tradicionales y normalmente se describen como catalizadores que son de naturaleza de sitio único. Debido a su naturaleza de sitio único, los copolímeros de poliolefina producidos por catalizadores de metaloceno a menudo son bastante uniformes en su estructura molecular. Por ejemplo, en comparación con los materiales tradicionales producidos por Ziegler, tienen distribuciones de peso molecular relativamente estrechas y una distribución de ramificación de cadena corta (SCBD, por sus siglas en inglés) estrecha.

15 Aunque ciertas propiedades de los productos de metaloceno se mejoran mediante una distribución estrecha de peso molecular, a menudo se encuentran dificultades en el procesamiento de estos materiales para obtener artículos y películas útiles con respecto a los materiales producidos por Ziegler. Además, la naturaleza uniforme de la SCBD de los materiales producidos con metaloceno no permite obtener fácilmente ciertas estructuras.

Recientemente se han publicado varias patentes dirigidas a la preparación de películas basadas en polietilenos de baja densidad preparados utilizando composiciones de catalizadores de metaloceno.

25 EP 608369 describe copolímeros que tienen una relación de flujo de fusión (I_{10}/I_2) de $\geq 5,63$ y una distribución de peso molecular (M_w/M_n) que satisface la relación $M_w/M_n \leq (I_{10}/I_2) - 4,63$. Los copolímeros se describen como polímeros de olefina elásticos sustancialmente lineales que tienen procesabilidad mejorada y que tienen entre 0,01 y 3 ramificaciones de cadena larga por 1000 átomos de C y muestran la característica única donde I_{10}/I_2 es esencialmente independiente de M_w/M_n .

30 WO 94/14855 describe películas de polietileno de baja densidad lineal (LLDPE) preparadas utilizando un metaloceno, alumoxano y un portador. El componente de metaloceno es típicamente un complejo de bis (ciclopentadienil) circonio, ejemplificado por el dicloruro de bis (n-butilciclopentadienil) circonio y se utiliza junto con metil alumoxano soportado sobre sílice. En la patente se describe que los LLDPE tienen un valor estrecho de M_w/M_n de 2,5-3,0, una relación de flujo de fusión (MFR, por sus siglas en inglés) de 15-25 y bajos residuos de circonio.

35 WO 94/26816 también describe películas preparadas a partir de copolímeros de etileno que tienen una distribución de composición estrecha. Los copolímeros también se preparan a partir de metalocenos tradicionales (por ejemplo, dicloruro de bis (1-metil, 3-n-butilciclopentadienil) circonio y metilalumoxano depositado sobre sílice) y también se caracterizan en la patente por tener valores estrechos de M_w/M_n típicamente en el intervalo de 3-4 y además por un valor de M_z/M_w de menos de 2,0.

45 Nuestra solicitud WO 2006/085051 describe copolímeros preparados mediante el uso de complejos de monociclopentadienil metaloceno soportados, activados por boratos adecuados para su uso en aplicaciones de películas. Los copolímeros tienen distribuciones de peso molecular más amplias (3,5 a 4,5) y cantidades bajas o moderadas de ramificación de cadena larga (LCB, por sus siglas en inglés) y son ventajosos para producir películas que tienen un excelente equilibrio de propiedades de procesamiento, ópticas y mecánicas. Los copolímeros ejemplificados son aquellos con una densidad de 0,918/0,919 g/cm³ y un índice de fusión (MI_2) de 0,95 a 1,3.

50 WO 2008/074689 describe copolímeros similares preparados a partir de los mismos sistemas catalizadores soportados pero con una procesabilidad más equilibrada. Los copolímeros se caracterizan por la relación entre el índice de reología de Dow (DRI, por sus siglas en inglés), el coeficiente elástico en estado fundido y el índice de fusión y nuevamente los copolímeros se ejemplifican con densidades de 0,918 - 0,921 g/cm³ e índices de fusión (MI_2) en el intervalo de 1,1 a 1,3. Los copolímeros también son ventajosos para producir películas que tienen un excelente equilibrio de propiedades de procesamiento, ópticas y mecánicas.

55 Los polietilenos se utilizan ampliamente para aplicaciones de embalaje flexible debido a su capacidad para formar sellos a baja temperatura. Cuanto menor sea la temperatura, más rápido se forma el sello y, por lo tanto, la línea de embalaje puede funcionar más rápido, lo que resulta en costes de conversión reducidos en general. Por lo tanto, un parámetro importante para seleccionar un polímero adecuado es la temperatura de inicio de sellado (SIT) del polímero seleccionado como capa selladora en el embalaje.

60 La temperatura de inicio de sellado (SIT), determinada típicamente, por ejemplo, en 0,5 N/15 mm, se define como la temperatura de sellado mínima requerida para formar un sello con una resistencia por encima de 0,5 N para un espécimen de película de 15 mm de ancho. Ya que el proceso de sellado se rige principalmente por la fusión y difusión de las capas de sellado, cuanto menor sea la cristalinidad, que está determinada por la densidad, menor será entonces la SIT.

Tradicionalmente, para esta aplicación se han preferido polímeros con una densidad en el intervalo de 0,920 - 0,925 g/cm³ que tienen una SIT que oscila entre 104 y 115 °C. Los polietilenos de baja densidad lineal (LLDPE) preparados utilizando sistemas catalizadores de metaloceno normalmente tienen una SIT en el intervalo de 95 - 100 °C. Los polietilenos de ultrabaja o muy baja densidad (VLDPE) pueden tener una SIT tan baja como aproximadamente 72°C.

WO 96/08521 describe un proceso de polimerización en fase gaseosa catalizada por metaloceno que produce polímeros que tienen densidades muy bajas en el intervalo de 0,85 - 0,89 g/cc y un índice de ramificación de distribución composicional (CDBI) > 60 %. Los metalocenos son complejos de bis(ciclopentadienil) metaloceno sin puentes. Los polímeros son adecuados para aplicaciones de películas, pero no se informan detalles sobre las propiedades de películas.

EP 1325073 describe polietilenos de muy baja densidad (VLDPE por sus siglas en inglés) producidos con metaloceno que tienen densidades en el intervalo de 0,905 - 0,915 g/cm³ y CDBI en el intervalo de 55 - 70 % en peso. Los VLDPE se preparan en fase gaseosa también utilizando complejos de bis(ciclopentadienil) metaloceno sin puentes y tienen una distribución de peso molecular relativamente estrecha expresada por un valor de Mw/Mn en el intervalo de 2-3 y un valor de Mz/Mw menor que 2. Los polímeros son adecuados para aplicaciones de películas que informan una resistencia a pegajosidad en caliente mejorada a bajas temperaturas de inicio.

Un artículo en Processing Metallocene Polyolefins Paper 13, 1 de enero de 1999, páginas 1 - 8 compara las procesabilidades y el rendimiento de sellado de películas derivadas de resinas preparadas a partir de sistemas catalizadores de sitio único. Se informan SIT de entre 64 °C y 73 °C para resinas que tienen densidades ≤ 0,910 g/cm³.

Ahora hemos desarrollado polímeros novedosos de baja densidad lineal que tienen una SIT por debajo de 72 °C utilizando sistemas de monociclopentadienil metaloceno soportados como se describe en WO 2006/085051 y WO 2008/074689 antes mencionados. Los copolímeros novedosos se preparan de preferencia en fase gaseosa.

Sorprendentemente, dichos copolímeros presentan una relación inesperada entre densidad y SIT a densidades más bajas y pueden utilizarse ventajosamente como capas selladoras para aplicaciones de embalaje.

Además, los copolímeros novedosos de la presente invención presentan CDBI en el intervalo de 55-85% típico de resinas basadas en sistemas catalizadores de metaloceno, pero mucho más altos que los observados con sistemas catalizadores de Ziegler Natta tradicionales o resinas producidas por catalizadores de sitio único realizados en la fase de solución, proporcionando así las ventajas de SIT más bajas pero con una procesabilidad mejorada.

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

(a) una densidad (D) en el intervalo de 0,901-0,907 g/cm³.
 (b) un índice de fusión MI₂ (2,16 kg, 190 °C) en el intervalo de 0,01 - 6 g/10 min,
 (c) un índice de ramificación de distribución composicional (CDBI por sus siglas en inglés) en el intervalo 55-85 %, y
 (d) una temperatura de inicio de sellado (SIT) y una densidad (D) que satisfacen la relación $SIT \leq (A \times D) - B$ donde A es 800 °C × cm³/g y B es 650 °C, donde la SIT (°C) se determina en una película de 70 μm a 0,5 N/15 mm y D está en unidades de g/cm³.

Los copolímeros de la presente invención presentan un CDBI de preferencia en el intervalo de 65 - 85 %.

La relación preferida entre la temperatura de inicio de sellado (SIT) y la densidad (D) es cuando A es 1200 °C × cm³/g y B es 1014 °C y la más preferida cuando A es 1700 °C × cm³/g y B es 1469 °C.

Los copolímeros preferidos tienen un índice de fusión en el intervalo de 0,05 a 5 g/10 min y de mayor preferencia en el intervalo de 1,2 a 1,6 g/10 min.

Los copolímeros tienen de preferencia una temperatura de inicio de sellado (SIT) de 0,5 N en una película de 15 mm de < 72 °C.

La SIT preferida es < 70 °C y de mayor preferencia < 65 °C.

Los copolímeros presentan una fracción de especies cristalizables por debajo de 55 °C (CSF55) ≥ 12 % y de preferencia ≥ 15 %.

Los copolímeros de la presente invención tienen una distribución de peso molecular (Mw/Mn) mayor que 3 y menor que 5, de preferencia mayor que 3,2 y menor que 4,5 y de mayor preferencia mayor que 3,4 y menor que 4,5.

Los copolímeros de la presente invención también tienen un valor de Mz/Mn en el intervalo de 2,0 a 4,0, de preferencia en el intervalo de 2,2 a 3,5 y de mayor preferencia en el intervalo de 2,32 a 3,0.

Las alfa-olefinas preferidas son aquellas que tienen átomos de carbono de C4 - C12. La mayoría de las alfa-olefinas preferidas son 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno y 1-octeno.

La alfa-olefina preferida es 1-hexeno.

Los copolímeros novedosos de la presente invención pueden prepararse adecuadamente mediante el uso de un sistema catalizador de metaloceno que comprende, de preferencia, un complejo de monociclopentadienil metaloceno que tiene una configuración de "geometría restringida" junto con un activador adecuado.

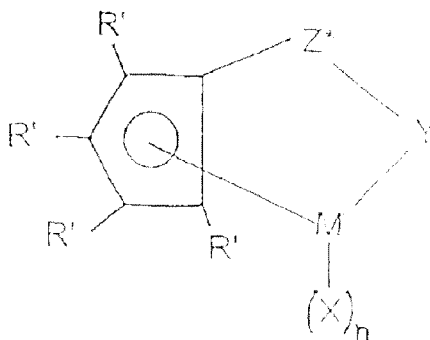
Ejemplos de complejos de monociclopentadienilo o de monociclopentadienilo sustituido adecuados para su uso en la presente invención se describen en EP 416815, EP 418044, EP 420436 y EP 551277.

Los complejos adecuados pueden representarse mediante la fórmula general:



donde Cp es un ciclopentadienilo único o un grupo ciclopentadienilo sustituido opcionalmente unido covalentemente a M a través de un sustituyente, M es un metal del Grupo VIA unido en un modo de enlace η^5 al grupo ciclopentadienilo o ciclopentadienilo sustituido, X cada aparición es hidruro o una porción seleccionada del grupo que consiste en halo, alquilo, arilo, ariloxi, alcoxi, alcoxialquilo, amidoalquilo, siloxialquilo, etc., que tiene hasta 20 átomos distintos de hidrógeno y ligandos de base de Lewis neutra que tienen hasta 20 átomos distintos de hidrógeno u opcionalmente una X junto con Cp forman un metalociclo con M y n es dependiente de la valencia del metal.

Los complejos de monociclopentadienilo preferidos tienen la fórmula:



en donde: -

Cada aparición de R' se selecciona independientemente de hidrógeno, hidrocarbilo, sililo, germilo, halo, ciano y combinaciones de los mismos, R' tiene hasta 20 átomos distintos de 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 fusionado;

X es hidruro o una porción seleccionada del grupo que consiste en halo, alquilo, arilo, ariloxi, alcoxi, alcoxialquilo, amidoalquilo, siloxialquilo, etc., que tienen hasta 20 átomos distintos de hidrógeno y ligandos de base de Lewis neutra que tienen hasta 20 átomos distintos de hidrógeno,

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

M es hafnio, titanio o circonio,

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

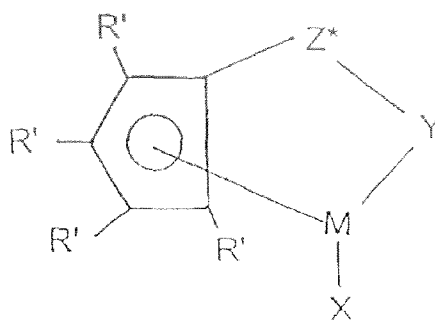
GeR^*_2 , en donde:

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

R* tiene hasta 10 átomos distintos de hidrógeno y, opcionalmente, dos grupos R* de Z* (cuando R* no es hidrógeno), o un grupo R* de Z* y un grupo R* de Y forman un sistema de anillos, y n es 1 o 2 dependiendo de la valencia de M.

Ejemplos de complejos de monociclopentadienilo adecuados son dicloruro de (terc-butilamido)dimetil (tetrametil- η^5 -ciclopentadienil) silanetitanio y dicloruro de (2-metoxifenilamido)dimetil (tetrametil- η^5 -ciclopentadienil) silanetitanio.

Los complejos de metaloceno particularmente preferidos para su uso en la preparación de los copolímeros de la presente invención pueden representarse mediante la fórmula general:



en donde: -

Cada aparición de R' se selecciona independientemente de hidrógeno, hidrocarbilo, sililo, germilo, halo, ciano y combinaciones de los mismos, R' tiene hasta 20 átomos distintos de 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 fusionado;

X es un grupo dieno neutro unido en η^4 que tiene hasta 30 átomos distintos de 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;

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 donde:

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

R* tiene hasta 10 átomos distintos de hidrógeno y, opcionalmente, dos grupos R* de Z* (cuando R* no es hidrógeno), o un grupo R* de Z* y un grupo R* de Y forman un sistema de anillos.

Ejemplos de grupos X adecuados 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, dicho grupo s-cis dieno formando un complejo π como se define en la presente con el metal.

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

Los grupos Y muy preferidos son grupos que contienen nitrógeno o fósforo que contienen un grupo que corresponden a la fórmula -N(R'')- o -P(R'')- donde R'' es hidrocarbilo de C_{1-10} .

Los complejos más preferidos son los complejos de amidosilano o amidoalcanodiilo.

Los complejos más preferidos son aquellos donde M es titanio.

Los complejos específicos son aquellos divulgados en WO 95/00526 y se incorporan en la presente como referencia.

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

Los cocatalizadores adecuados para su uso en la preparación de los copolímeros novedosos de la presente invención son los que se utilizan típicamente con los complejos de metalloceno antes mencionados.

Estos incluyen aluminóxanos tales como metil aluminóxano (MAO), boranos tales como tris(pentafluorofenil) borano y boratos.

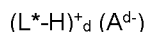
Los aluminóxanos son bien conocidos en la técnica y de preferencia comprenden alquilaluminóxanos oligoméricos lineales y/o cíclicos. Los aluminóxanos pueden prepararse de varias maneras y de preferencia se preparan poniendo en contacto agua y un compuesto de trialkilaluminio, por ejemplo, trimetilaluminio, en un medio orgánico adecuado tal como benceno o un hidrocarburo alifático.

Un aluminóxano preferido es metil aluminóxano (MAO).

Otros cocatalizadores adecuados son compuestos de organoboro, en particular, compuestos de triarilboro. Un compuesto de triarilboro particularmente preferido es el tris(pentafluorofenil) borano.

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

Dichos cocatalizadores pueden representarse por la fórmula:



en donde:-

L^* es una base de Lewis neutra

$(L^*-H)^{+}_d$ es un ácido de Brønsted

A^{d-} es un anión compatible no coordinante que tiene una carga de d^- , y

d es un número entero de 1 a 3.

El catión del compuesto iónico puede seleccionarse del grupo que consiste en cationes ácidos, cationes carbonio, cationes sililio, cationes oxonio, cationes organometálicos y agentes oxidantes catiónicos.

Los cationes adecuadamente preferidos incluyen cationes de amonio sustituidos con trihidrocarbilo, por ejemplo, trietilamonio, tripropilamonio, tri(n-butil)amonio y similares. También son adecuados cationes N,N-dialquilanilinio tales como cationes N,N-dimetilanilinio.

Los compuestos iónicos preferidos utilizados como cocatalizadores son aquellos donde el catión del compuesto iónico comprende una sal de amonio sustituida con hidrocarbilo y el anión comprende un borato sustituido con arilo.

Los boratos típicos adecuados como compuestos iónicos incluyen:

tetrafenilborato de trietilamonio,
tetrafenilborato de trietilamonio,
tetrafenilborato de tripropilamonio,
tetrafenilborato de tri(n-butil)amonio,
tetrafenilborato de tri(t-butil)amonio,
tetrafenilborato de N,N-dimetilanilinio,
tetrafenilborato de N,N-dietilanilinio,
tetrakis(pentafluorofenil)borato de trimetilamonio,
tetrakis(pentafluorofenil) borato de trietilamonio,
tetrakis(pentafluorofenil) borato de tripropilamonio,
tetrakis(pentafluorofenil) borato de tri(n-butil)amonio,
tetrakis(pentafluorofenil) borato de N,N-dimetilanilinio,
tetrakis(pentafluorofenil) borato de N,N-dietilanilinio.

Un tipo preferido de cocatalizador adecuado para su uso con los complejos de metalloceno comprende compuestos iónicos que comprenden un catión y un anión donde el anión tiene al menos un sustituyente que comprende una porción que tiene un hidrógeno activo.

Los cocatalizadores adecuados de este tipo se describen en WO 98/27119, cuyas porciones relevantes se incorporan en la presente como referencia.

Los ejemplos de este tipo de anión incluyen:

trifenil(hidroxifenil) borato
tri (p-tolil)(hidroxifenil) borato
tris (pentafluorofenil)(hidroxifenil) borato
tris (pentafluorofenil)(4-hidroxifenil) borato

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

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

Cocatalizadores particularmente preferidos de este tipo son tris(pentafluorofenil)-4-(hidroxifenil) boratos de alquilamonio. Un cocatalizador particularmente preferido es tris (pentafluorofenil) (4-hidroxifenil) borato de bis(alquilo de sebo

hidrogenado) metilamonio.

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

Los catalizadores utilizados para preparar los copolímeros novedosos de la presente invención pueden estar soportados adecuadamente.

Los materiales de soporte adecuados incluyen óxidos metálicos inorgánicos o, alternativamente, pueden utilizarse soportes poliméricos, por ejemplo, polietileno, polipropileno, arcillas, zeolitas, etc.

El material de soporte más preferido para su uso con los catalizadores soportados de acuerdo con el método de la presente invención es sílice. Las sílices adecuadas incluyen sílices Ineos ES70 y Grace Davison 948.

El material de soporte puede someterse a un tratamiento térmico y/o tratamiento químico para reducir el contenido de agua o el contenido de hidroxilo del material de soporte. Típicamente, los agentes de deshidratación química son hidruros metálicos reactivos, alquilos de aluminio y haluros. Antes de su uso, el material de soporte puede someterse a un tratamiento de 100 °C a 1000 °C y de preferencia de 200 a 850 °C en una atmósfera inerte a presión reducida.

Los soportes porosos se pretratan de preferencia con un compuesto organometálico, de preferencia un compuesto de organoaluminio y de mayor preferencia un compuesto de trialkilaluminio en un disolvente diluido.

El material de soporte se trata previamente con el compuesto organometálico a una temperatura de -20 °C a 150 °C y de preferencia de 20 °C a 100 °C.

Los catalizadores particularmente adecuados para su uso en la preparación de los copolímeros de la presente invención son complejos de metalloceno que han sido tratados con monómeros polimerizables. Nuestras solicitudes anteriores WO 04/020487 y WO 05/019275 describen composiciones de catalizadores soportados donde se utiliza un monómero polimerizable en la preparación de catalizadores.

Los monómeros polimerizables adecuados para su uso en este aspecto de la presente invención incluyen etileno, propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, estireno, butadieno y monómeros polares, por ejemplo, acetato de vinilo, metacrilato de metilo, etc. Los monómeros preferidos son aquellos que tienen de 2 a 10 átomos de carbono, en particular etileno, propileno, 1-buteno o 1-hexeno.

Alternativamente, puede utilizarse una combinación de uno o más monómeros, por ejemplo, etileno y 1-hexeno.

El monómero polimerizable preferido es 1-hexeno.

El monómero polimerizable se utiliza adecuadamente en forma líquida o, alternativamente, puede utilizarse en un disolvente adecuado. Los disolventes adecuados incluyen, por ejemplo, heptano.

El monómero polimerizable puede agregarse al cocatalizador antes de la adición del complejo de metalloceno o, alternativamente, el complejo puede tratarse previamente con el monómero polimerizable.

Los copolímeros novedosos de la presente invención pueden prepararse adecuadamente en procesos realizados en fase de suspensión o gaseosa.

Un proceso en suspensión típicamente utiliza un diluyente de hidrocarburo inerte y temperaturas desde aproximadamente 0°C hasta una temperatura justo por debajo de la temperatura en la que el polímero resultante se vuelve sustancialmente soluble en el medio de polimerización inerte. Los diluyentes adecuados incluyen tolueno o alcanos tales como hexano, propano o isobutano. Las temperaturas preferidas son de aproximadamente 30 °C a aproximadamente 200 °C, pero de preferencia de aproximadamente 60 °C a 100 °C. Los reactores de bucle se utilizan ampliamente en procesos de polimerización en suspensión.

Los copolímeros novedosos se preparan más adecuadamente en un proceso en fase gaseosa.

Los procesos 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, 4-metil-1-penteno, son bien conocidos en la técnica.

Las condiciones operativas típicas para la fase gaseosa son de 20 °C a 100 °C y de mayor preferencia de 40 °C a 85 °C con presiones desde subatmosféricas hasta 10000 kPa (100 bar).

Los procesos en fase gaseosa preferidos son aquellos que operan en un lecho fluidizado. Los procesos en fase gaseosa

particularmente preferidos son aquellos que operan en "modo condensado" como se describe en EP 89691 y EP 699213, siendo este último un proceso particularmente preferido.

5 Por "modo condensado" se entiende el "proceso de introducir intencionadamente una corriente de reciclaje que tiene una fase líquida y una fase gaseosa en un reactor de modo que el porcentaje en peso de líquido basado en el peso total de la corriente de reciclaje sea típicamente mayor que aproximadamente 2,0 por ciento en peso".

10 Los copolímeros novedosos de la presente invención pueden prepararse adecuadamente mediante la copolimerización de etileno con alfa-olefinas.

Las alfa-olefinas preferidas son 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno y 1-octeno. La alfa-olefina más preferida es 1-hexeno.

15 Así, de acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se proporciona un método para la preparación de copolímeros de etileno y alfa-olefinas que tienen

(a) una densidad (D) en el intervalo de 0,901-0,907 g/cm³,
 (b) un índice de fusión MI₂ (2,16 kg, 190°C) en el intervalo de 0,01 - 6 g/10 min,
 (c) un índice de ramificación de distribución composicional (CDBI por sus siglas en inglés) en el intervalo 55-85 %, y
 20 (d) una temperatura de inicio de sellado (SIT) y una densidad (D) que satisfacen la relación $SIT \leq (A \times D) - B$ donde A es 800 °C × cm³/g y B es 650 °C
 donde la SIT (°C) se determina en una película de 70 µm a 0,5 N/15 mm y D está en unidades de g/cm³, dicho método comprende copolimerizar etileno y dichas alfa olefinas en presencia de un sistema catalizador como se describe anteriormente en la presente.

25 Los copolímeros preferidos tienen un índice de fusión en el intervalo de 0,05 a 5 g/10 min y de mayor preferencia en el intervalo de 1,2 a 1,6 g/10 min.

30 La relación preferida entre la temperatura de inicio de sellado (SIT) y la densidad (D) es cuando A es 1200 °C × cm³/g y B es 1014 °C y la más preferida cuando A es 1700 °C × cm³/g y B es 1469 °C.

Los copolímeros novedosos son particularmente adecuados para la producción de películas utilizando métodos tradicionales bien conocidos en la técnica.

35 Así, de acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se proporciona una película que comprende un copolímero de etileno y una alfa-olefina que tiene

(a) una densidad (D) en el intervalo de 0,901-0,907 g/cm³,
 (b) un índice de fusión MI₂ (2,16 kg, 190 °C) en el intervalo de 0,01 - 6 g/10 min,
 40 (c) un índice de ramificación de distribución composicional (CDBI por sus siglas en inglés) en el intervalo 55-85 %, y
 (d) una temperatura de inicio de sellado (SIT) y una densidad (D) que satisfacen la relación $SIT \leq (A \times D) - B$ donde A es 800 °C × cm³/g y B es 650 °C
 donde la SIT (°C) se determina en una película de 70 µm a 0,5 N/15 mm y D está en unidades de g/cm³.

45 Los copolímeros preferidos tienen un índice de fusión en el intervalo de 0,05 a 5 g/10 min y de mayor preferencia en el intervalo de 1,2 a 1,6 g/10 min.

La relación preferida entre la temperatura de inicio de sellado (SIT) y la densidad (D) es cuando A es 1200 °C × cm³/g y B es 1014 °C y la más preferida cuando A es 1700 °C × cm³/g y B es 1469 °C.

50 Las películas de la presente invención también presentan una resistencia a pegajosidad en caliente mejorada a baja temperatura de sellado. La temperatura en la que la resistencia a pegajosidad en caliente es igual a 3 N es ≤ 95 °C, de preferencia ≤ 92 °C y de mayor preferencia ≤ 90 °C.

55 El polvo de polímero preparado a partir de los copolímeros de la presente invención muestra una fluidez excelente inesperada, lo que resulta en ventajas corriente abajo del reactor. La fluidez puede expresarse en términos de compresibilidad de los polvos poliméricos. La compresibilidad es un índice cualitativo de la fluidez del polvo corriente abajo del reactor y puede utilizarse para resaltar posibles problemas que pueden ocurrir en el flujo de polvo.

60 Los polvos poliméricos que muestran compresibilidades de aproximadamente 20 % pueden dar lugar a problemas importantes corriente abajo del reactor y, por tanto, es deseable mantener compresibilidades por debajo de 18 % y de preferencia por debajo de 16 %.

65 El polvo polimérico preparado a partir de los copolímeros de la invención muestra una baja compresibilidad del polvo inesperada para sus bajas densidades.

Por consiguiente, los copolímeros de la presente invención presentan una compresibilidad del polvo (C) de la siguiente manera:

$$\% C < (-A \times D) + B$$

en donde D es la densidad en las unidades de kg/m³, y A es 1 y B es 928.

De preferencia, A es 0,75 y B es 698 y de mayor preferencia A es 0,5 y B es 468.

Las películas pueden comprender adecuadamente una película de multicapa que comprende varias capas, de las cuales al menos una comprende copolímeros como se describe anteriormente en la presente.

Las películas pueden utilizarse adecuadamente como capas selladoras para aplicaciones de embalaje.

A continuación, la presente divulgación se ilustrará más detalladamente con referencia a los siguientes ejemplos:

Ejemplos 1 y 2

Preparación de catalizador

Tratamiento de sílice con trietilaluminio

Bajo agitación continua, 2172 L de isohexano y 434,5 kg de sílice SY2408 (disponible en W.R. Grace), se agregaron a un reactor. (La sílice se calcinó previamente bajo nitrógeno para alcanzar un nivel de grupos hidroxilo de 1,5 mol/kg). Luego se agregaron 21,3 kg de una solución de Statsafe 2500 (suministrada por Innospec) en iso-hexano (2 g/l) y la mezcla se agitó durante 15 minutos. Luego se agregaron lentamente 721 kg de una solución de trietilaluminio (TEA) al 12 % en peso en isohexano durante 1 hora y la mezcla se agitó durante 1 hora más a 30 °C.

La suspensión se filtró y se lavó minuciosamente con isohexano antes de transferirla a una secadora. Se agregaron 21,3 kg de Statsafe2500 en isohexano (2 g/l) y finalmente la mezcla se secó a 60 °C al vacío.

El contenido de aluminio del sólido fue de 3,62 % en peso.

Preparación del componente catalizador (1)

A 404,6 kg de una solución al 10,6 % en peso de $[\text{NH}]\text{Me}(\text{C}_{18-22}\text{H}_{37-45})_2[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{p-OHC}_6\text{H}_4)]$ en tolueno se agregaron durante 15 minutos 35,7 kg de una solución de TEA al 12 % en peso en isohexano. La mezcla se agitó adicionalmente durante 15 minutos para producir una solución del componente catalizador 1.

Preparación de una mezcla de $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{N}^i\text{Bu})\text{Ti}(\eta^4\text{-1,3-pentadieno})$ con 1-hexeno

Se mezclaron 130,2 kg de una solución al 9,87 % en peso de $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{N}^i\text{Bu})\text{Ti}(\eta^4\text{-1,3-pentadieno})$ en heptano y 83 kg de 1-hexeno durante 15 minutos.

Preparación del catalizador soportado

Se introdujeron en un reactor 483,5 kg de la sílice/TEA preparada anteriormente. La solución preparada anteriormente del componente catalizador 1 se alimentó al reactor durante 60 minutos y luego la mezcla se agitó durante 30 minutos más.

Luego se enfrió el contenido del reactor a 15 °C y se alimentó la solución preparada anteriormente de $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{N}^i\text{Bu})\text{Ti}(\eta^4\text{-1,3-pentadieno})$ y 1-hexeno durante un período de 30 minutos, y luego la mezcla se agitó más durante 40 minutos.

Luego se agregaron 12,8 kg de una solución de Statsafe2500 en isohexano (200 g/l) y la mezcla se secó a 60°C durante 13 horas hasta que el contenido de disolvente residual en el catalizador fue < 1 % en peso. El análisis del polvo de flujo libre resultante mostró que el contenido de titanio era de 56 µmol/g, el contenido de boro era de 59 µmol/g y el contenido de aluminio era de 2,9 % en peso.

Ejemplo 3 (comparativo)

El Ejemplo 3 es un copolímero de etileno-octeno comercializado por Borealis con la referencia QUEO 0201 producido utilizando un catalizador de metalloceno en un proceso de polimerización en solución.

Ejemplo 4 (comparativo)

El Ejemplo 4 es un copolímero de etileno-octeno comercializado por Borealis con la referencia QUEO 1001 producido

utilizando un catalizador de metaloceno en un proceso de polimerización en solución.

Ejemplo 5 (comparativo)

- 5 El Ejemplo 5 es un copolímero de etileno-hexeno de densidad 0,918 g/cm³ fabricado de acuerdo con los parámetros de enseñanza en WO 2008/074689 antes mencionado.

Polimerización

- 10 Las polimerizaciones que utilizan los catalizadores preparados en los ejemplos 1 y 2 se llevaron a cabo de forma continua utilizando un reactor en fase gaseosa de lecho fluidizado de 74 cm de diámetro, con una sección cilíndrica vertical de 7 m. Las condiciones de polimerización utilizadas se muestran en la Tabla 1 de la siguiente manera

TABLA 1

Ejemplo	1	2
Tasa de producción Kg/h	187	188
Temp de reacción (°C)	70	72
Presión de reacción (kPa (barg))	2000,1 (20)	2000,1 (20)
Presión parcial C2 (kPa (bar))	1160,2 (11,6)	1230,1 (12,3)
Proporción de presión de H2 con respecto a C2 (mol/mol)	0,0038	0,0036
Presión parcial C6 (kPa (bar))	6,9 (0,069)	6,7 (0,067)
Presión parcial C5 (kPa (bar))	160,1 (1,6)	170,2 (1,7)
Tiempo de residencia (horas)	3,3	4
Tasa de condensación (% en peso)	0	0

15

Características del producto

Las características del producto se muestran a continuación en la Tabla 2.

20

TABLA 2

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	CE3	CE4	CE5
Densidad (g/cm ³)	0,9013	0,9063	0,9007	0,9097	0,918
MI ₂ (2,16 kg/190°C)	1,13	1,15	1,26	1,1	1,3
CDBI (%)	69,8	83,3	88,5	94,0	68,2
(A × D) - B*	71,04	75,04	70,56	77,76	84,4
SIT a 0,5N (°C)	60	71	72	79	92
Mn (kDa)	32,2	30,4	30,5	27,2	29,0
Mw (kDa)	117,3	115,2	92,6	89,6	117
Mz (kDa)	265,3	261,2	188,3	199,0	276
Mw/Mn	3,6	3,8	3,0	3,3	3,8
Mz/Mn	2,3	2,3	2,0	2,2	2,4
Temperatura máxima de fusión °C	86,5/114,7	91,9/114,9	95,4	104,8	102/117,7/121,4
CSF55 (%)	17,4	11,4	11,1	3,9	0,8
Resistencia máxima de pegajosidad en caliente (N)	10,9	11,8	10,0	9,8	11,3
Temperatura con resistencia de pegajosidad en caliente de 3N (°C)	87	89	99	107	124
Compresibilidad del polvo (%)	14,8	10,2			
*A = 800 y B = 650.					

El índice de fusión (190/2,16) se midió de acuerdo con ISO 1133.

La densidad se midió utilizando una columna de densidad de acuerdo con el método ISO 1872/1 excepto que los extruidos con índice de fusión no se recocieron sino que se dejaron enfriar sobre una lámina de material polimérico durante 30 minutos.

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

La distribución aparente de peso molecular y los promedios asociados, sin corregir para la ramificación de cadena larga, se determinaron mediante cromatografía por permeación en gel utilizando un dispositivo GPC IR de Polymer ChAR (, con 3 columnas TSK GMHh rH (S) de TOSOH CORPORATION y un detector IR5, un detector de infrarrojos suministrado por Polymer ChAR. El disolvente utilizado fue 1,2,4 triclorobenceno a 160 °C, que está estabilizado con BHT, de un concentrador de 0,1 g/litro. Se prepararon soluciones poliméricas con una concentración de 1,0 g/litro a 160 °C durante una hora con agitación sólo durante los últimos 30 minutos. El volumen de inyección nominal se estableció en 200 µl y la tasa de flujo nominal fue de 1 ml/min.

Se construyó una calibración relativa utilizando 13 estándares de poliestireno lineal de peso molecular estrecho:

PS Estándar	Peso molecular
1	3900 000
2	1 950 000
3	1 160 000
4	9952 600
5	488 400
6	195 900
7	70 950
8	49 170
9	30 230
10	19 760
11	10 680
12	1 930

Se registró el volumen de elución, V, para cada PS estándar. Luego, el peso molecular de PS se convirtió en equivalente de PE utilizando los siguientes parámetros de Mark Houwink $k_{ps} = 1,75 \times 10^{-4}$, $\alpha_{ps} = 0,67$, $k_{pe} = 5,1 \times 10^{-4}$, $\alpha_{pe} = 0,706$. Luego se ajustó a la curva de calibración $Mw_{PE} = f(V)$ una ecuación lineal de primer orden. El peso molecular promedio en número (Mn), el peso molecular promedio en peso (Mw) y el peso molecular promedio z (Mz) se calculan utilizando la fórmula proporcionada en el libro de texto "Properties of Polymers correlation with chemical structure" de D. W. Van Krevelen, Elsevier Publishing Company, Ámsterdam, 1972. Todos los cálculos se realizan con el software GPC one de Polymer Char.

Las fracciones de muy bajo peso molecular (por debajo de 600 Dalton) se excluyeron rutinariamente en el cálculo del peso molecular promedio en número, Mn, y por lo tanto, de la polidispersidad del polímero, Mw/Mn, para mejorar la integración en el extremo inferior de la curva de peso molecular. conduciendo a una mejor reproducibilidad y repetibilidad en la extracción y cálculo de estos parámetros.

La temperatura de fusión máxima se determinó mediante calorimetría diferencial de barrido utilizando un modelo Perkin Elmer Diamond siguiendo la metodología descrita en ASTM D3417 excepto que el primer calentamiento se llevó a cabo a 20 °C/min. La temperatura máxima se toma como la temperatura correspondiente a un flujo de calor máximo observado durante el segundo calentamiento del polímero a 10 °C/min. En caso de que se observen varios picos durante la fusión, para cada máximo se registra una temperatura de fusión máxima.

El índice de ramificación de distribución composicional ("CDBI") se define como el porcentaje en peso de las moléculas de copolímero que tienen un contenido de comonomero dentro del 50% del contenido medio molar total de comonomero. El CDBI se determina mediante la fracción de elución ascendente de temperatura (TREF, por sus siglas en inglés). El análisis de los experimentos de TREF se realizó en un instrumento comercial CRYSTAF modelo 200 de Polymer Char. Se disuelven aproximadamente 60 mg de polímero a 150°C durante 60 minutos en 25 ml de 1,2,4 triclorobenceno estabilizado con BHT, de 0,1 g/litro. Luego se transfieren 1,8 ml de la solución a la columna y se deja equilibrar durante aproximadamente 45 minutos a 95 °C. Luego se enfría la solución de polímero a 35 °C utilizando una tasa de enfriamiento

de 0. 5°C/minuto. Después de 20 minutos de estabilización, el TCB se eluye a través de la columna a 0,5 ml/min a 35 °C. La concentración de polímero se mide en la salida de columna mediante un detector de infrarrojos. Una vez eluida completamente la especie soluble, se aumenta la temperatura de columna a 1°C/min hasta 120°C. Una vez completada la elución, el CDBI se calcula a partir del perfil de elución.

5

La fracción de especies cristalizables por debajo de 55 °C ("CSF55") se define como el porcentaje en peso de copolímeros eluidos entre 35 y 55 °C sobre la cantidad eluida entre 35 y 120 °C. TREF determina CSF55 en las mismas condiciones utilizadas para la determinación de CDBI.

10 Compresibilidad del polvo

El factor de compresibilidad C (%) se determinó en un indicador de tasa de flujo suministrado por Johanson Innovations Inc, 102 Cross Street Suite #110 San Luis Obispo, CA 93401. El equipo Indicador de tasa de flujo permite evaluar cualitativamente la fluidez del polvo debido al factor de compresibilidad definido como:

15

$$C (\%) = \frac{BDI - FDI}{BDI} * 100$$

donde: FDI: Índice de densidad de alimentación, que es la densidad aparente del polvo en la alimentación del silo, es decir, cercana a la densidad aparente sedimentada.

20

BDI: Índice de densidad del depósito, que mide la densidad aparente del polvo sometido a 500 impactos estándar de acuerdo con NFT 51-042.

Ambos índices de densidad se determinaron a 60 °C.

25

Características de la película

Las películas se extruyeron en una línea de película soplada en las siguientes condiciones

Proveedor	Dr Collin
Modelo	Extrusora M tipo 180/600
Diámetro del tornillo	45 mm
Relación de LID del tornillo	25D
Diámetro de estampa	100 mm
Entrehierro de estampa	1,2 mm
Perfil de temperatura	190/200/205/210/215/215/220/220°C
Rendimiento	15 kg/h
Relación de explosión	2:1
Altura de la línea de escarcha	330 mm
Espesor de la película	70 µm

30

La temperatura de inicio de sellado (SIT) se calculó a partir de la curva de resistencia al sellado - temperatura de sellado para una resistencia al sellado de 0,5 N/15 mm. La resistencia al sellado se determina cortando dos especímenes de película superpuestas de 130 mm × 150 mm × 70 µm en dirección transversal (TD) utilizando la plantilla de corte de película. Para evitar que la película se adhiera a la placa caliente, el espécimen de prueba se coloca entre dos capas de película Mylar (25 µm) y luego se coloca entre las mordazas calientes de la máquina selladora de OTTO BRUGGER con la dirección transversal de la película a lo largo de las mordazas. Las películas se sellan a las temperaturas establecidas que corresponden a una etapa de 10 °C entre 50 y 140 °C. La presión es de 200 kPa (2 bar) y el tiempo de sellado es de 0,5 s. Se cortan tres tiras de 15 mm de ancho en la dirección de máquina y se acondicionan durante 24 horas a 23 °C y 50 % de humedad relativa. Las probetas se pelan en una máquina de tracción a 200 mm/mn con una distancia inicial entre las dos mordazas de 50 mm. La resistencia al sellado se registra en el momento de la rotura del espécimen y se promedia entre los tres especímenes.

35

40

La temperatura con una resistencia a la adherencia en caliente de 3N y la resistencia máxima a la adherencia en caliente se calcularon a partir de la curva de resistencia a la adherencia en caliente - temperatura de sellado y corresponde a la temperatura de sellado más baja para la cual la resistencia a la adherencia en caliente es superior o igual a 3 N y la resistencia más alta registrada entre 50 y 140 °C, respectivamente.

45

La resistencia a la adherencia en caliente se determina con un Probador de adherencia en caliente Topwave en

ES 2 975 017 T3

especímenes de película de 25 mm de ancho en la dirección TD. Las muestras de película se pegan por detrás con una cinta adhesiva termorresistente (referencia 51588 de VAN ROLL ISOLA). Los ajustes del probador de adherencia en caliente fueron:

Presión de sello:	0,14 N/mm ²
Tiempo de sellado:	0,4 sec
Tiempo de enfriamiento:	0,3 sec
Velocidad de desprendimiento:	150 mm/sec
Intervalo de fuerza:	100N
Temperatura del sello:	80-90-95-100-105-120-125-130-140-150-160-170-180°

REIVINDICACIONES

1. Un copolímero de etileno y una alfa-olefina, dicho copolímero que tiene

- (a) una densidad (D) en el intervalo de 0,901 - 0,907 g/cm³,
 (b) un índice de fusión MI₂ (2,16 kg, 190 °C) en el intervalo de 0,01 - 6 g/10 min,
 (c) un índice de ramificación de distribución composicional (CDBI, medido de acuerdo con el método proporcionado en la descripción) en el intervalo de 55-85 %, y
 (d) una temperatura de inicio de sellado (SIT) y una densidad (D) que satisfacen la relación

$$SIT \leq (A \times D) - B$$

donde A es 800 °C × cm³/g y B es 650 °C, y donde la SIT (°C) se determina en una película de 70 µm a 0,5 N/15 mm y D está en unidades de g/cm³.

2. Un copolímero de acuerdo con la reivindicación 1, que tiene un índice de ramificación de distribución composicional (CDBI) en el intervalo de 65-85%.

3. Un copolímero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes que tiene una temperatura de inicio de sellado (SIT) y una densidad (D) que satisfacen la relación

$$SIT \leq (A \times D) - B$$

en donde A es 1200°C × cm³/g y B es 1014°C y preferiblemente en donde A es 1700°C × cm³/g y B es 1469°C.

4. Un copolímero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes que tiene un índice de fusión MI₂ (2,16 kg, 190 °C) en el intervalo de 0,05 - 5 g/10 min.

5. Un copolímero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes que tiene una temperatura de inicio de sellado (SIT) < 72 °C y de preferencia < 65 °C.

6. Un copolímero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes que tiene una fracción de especies cristalizables por debajo de 55 °C (CSF55, medida de acuerdo con el método proporcionado en la descripción) ≥ 12 % y de preferencia ≥ 15 %.

7. Un copolímero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes que tiene una distribución de peso molecular (Mw/Mn) mayor que 3,4 y menor que 4,5.

8. Un copolímero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde la alfa-olefina es 1-hexeno.

9. Un copolímero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, preparado mediante el uso de un sistema catalizador de metaloceno.

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

11. Un método para la preparación de copolímeros de etileno y alfa-olefinas que tienen

- (a) una densidad (D) en el intervalo de 0,901 - 0,907 g/cm³,
 (b) un índice de fusión MI₂ (2,16 kg, 190 °C) en el intervalo de 0,01 - 6 g/10 min,
 (c) un índice de ramificación de distribución composicional (CDBI por sus siglas en inglés) en el intervalo 55-85 %, y
 (d) una temperatura de inicio de sellado (SIT) y una densidad (D) que satisfacen la relación

$$SIT \leq (A \times D) - B$$

donde A es 800 °C × cm³/g y B es 650 °C, y en la SIT (°C) se determina en una película de 70 µm a 0,5 N/15 mm y D está en unidades de g/cm³, dicho método comprende copolimerizar etileno y dichas alfa-olefinas en presencia de un sistema catalizador que comprende un complejo de monociclopentadienil metaloceno.

12. Un método de acuerdo con la reivindicación 11, realizado en fase gaseosa.

13. Una película que comprende un copolímero de etileno y una alfa-olefina que tiene

- (a) una densidad (D) en el intervalo de 0,901 - 0,907 g/cm³,

- (b) un índice de fusión MI_2 (2,16 kg, 190 °C) en el intervalo de 0,01 - 6 g/10 min,
 (c) un índice de ramificación de distribución composicional (CDBI por sus siglas en inglés) en el intervalo 55-85 %, y
 (d) una temperatura de inicio de sellado (SIT) y una densidad (D) que satisfacen la relación

$$5 \quad SIT \leq (A \times D) - B$$

donde A es 800 °C × cm³/g y B es 650 °C, y en la SIT (°C) se determina en una película de 70 µm a 0,5 N/15 mm y D está en unidades de g/cm³.

- 10 14. Una película de acuerdo con la reivindicación 13, que presenta una resistencia a pegajosidad en caliente, medida de acuerdo con el método proporcionado en la descripción, igual a 3 N a una temperatura de sellado de ≤ 95 °C y de mayor preferencia ≤ 90°C.

- 15 15. Una película de multicapa donde al menos una capa comprende un copolímero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes.

16. Un copolímero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes que presenta una compresibilidad del polvo (C, medida de acuerdo con el método proporcionado en la descripción) de la siguiente manera:

$$20 \quad \% C < (-A \times D) + B$$

en donde D es la densidad en kg/m³ y A = 1 y B = 928.

17. Un copolímero de acuerdo con la reivindicación 16 en donde A = 0,5 y B = 468.