



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 336 638**

51 Int. Cl.:

C08F 4/64 (2006.01)	C08F 4/653 (2006.01)
C08F 210/16 (2006.01)	C08F 255/02 (2006.01)
C08F 8/46 (2006.01)	C08J 5/18 (2006.01)
C08L 23/04 (2006.01)	C08L 23/02 (2006.01)
C08L 51/06 (2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **00127819 .1**

96 Fecha de presentación : **19.11.1993**

97 Número de publicación de la solicitud: **1114831**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **11.07.2001**

54 Título: **Copolímero de etileno/ α -olefina.**

30 Prioridad: **19.11.1992 JP 4-310614**
19.11.1992 JP 4-310629
19.11.1992 JP 4-310630
19.11.1992 JP 4-310631

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
15.04.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
15.04.2010

73 Titular/es: **mitsui chemicals, Inc.**
5-2, Higashi-shimbashi 1-chome
Minato-ku, Tokyo, JP

72 Inventor/es: **Tsutsui, Toshiyuki;**
Yoshitsugu, Ken;
Takahashi, Mamoru;
Todo, Akira;
Ohta, Seiji y
Inagaki, Hajime

74 Agente: **Ungría López, Javier**

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

DESCRIPCIÓN

Copolímero de etileno/ α -olefina.

5 **Campo de la invención**

La presente invención se relaciona con un co-polímero de etileno/ α -olefina. Más particularmente, la invención se relaciona con un copolímero de etileno/ α -olefina de alta moldeabilidad que es capaz de dar una película con una mayor transparencia y resistencia mecánica en comparación con películas obtenidas a partir de los copolímeros de etileno convencionalmente conocidos.

Antecedentes de la invención

Los copolímeros de etileno han sido moldeados hasta ahora por diversos métodos de moldeo y se han utilizado en muchos campos. El requerimiento para las características de los copolímeros de etileno difiere dependiendo de los métodos de moldeo y de los usos. Por ejemplo, cuando se moldea una película de inflamación a alta velocidad, es necesario seleccionar un copolímero de etileno que tenga una elevada tensión de fusión en comparación con su peso molecular para poder llevar a cabo de forma estable el moldeo a alta velocidad sin fluctuación y desgarro de las burbujas. Se requiere que un copolímero de etileno tenga características similares para prevenir el combamiento o el desgarro en el moldeo por insuflación, o para suprimir el acortamiento de anchura al rango mínimo en el moldeo por troquel en T.

A propósito, las Patentes Japonesas L-O-P N° 90810/1981 y 106806/1985 proponen un método para mejorar la moldeabilidad mejorando la razón entre la tensión de fusión y el hinchamiento del troquel de los polímeros de etileno obtenidos usando catalizadores de tipo Ziegler, especialmente un catalizador de tipo titanio.

Los polímeros de etileno obtenidos utilizando un catalizador de titanio, sin embargo, especialmente los polímeros de etileno de baja densidad, tienen generalmente problemas tales como su amplia distribución de composición y la adherencia de sus artículos moldeados, tales como películas.

De los polímeros de etileno preparados usando los catalizadores de tipo Ziegler, los obtenidos usando catalizadores de tipo cromo son relativamente excelentes en cuanto a tensión en fusión, pero tienen un defecto de pobre estabilidad térmica. Se piensa que esto se debe a que los extremos de la cadena de los polímeros de etileno preparados usando los catalizadores de tipo cromo tienden a convertirse en enlaces insaturados.

Es sabido que los polímeros de etileno obtenidos usando un catalizador metaloceno de entre los catalizadores de tipo Ziegler tienen ventajas tales como una estrecha distribución de composición y una baja adherencia de sus artículos moldeados, tales como películas. Sin embargo, se describe en, por ejemplo, la Patente Japonesa L-O-P. N° 35007/1985 que un polímero de etileno obtenido usando un compuesto zirconoceno formado a partir de un derivado ciclopentadienilo contiene un enlace insaturado terminal por molécula, y de aquí que este polímero de etileno sea presumiblemente pobre en cuanto a similitud de estabilidad térmica con respecto al polímero de etileno antes mencionado obtenido usando el catalizador de tipo cromo.

Por consiguiente, tendría un gran valor industrial disponer de un catalizador para la polimerización de olefinas o de un procedimiento para la polimerización de olefinas mediante el cual se pueda preparar un copolímero de olefina, particularmente un copolímero de etileno, que tenga una buena estabilidad térmica, una alta resistencia mecánica y una estrecha distribución de composición.

A propósito, los copolímeros de etileno generalmente no tienen ningún grupo polar en la molécula y son inherentemente no polares, por lo que tienen una fuerza de adhesión insuficiente a materiales altamente polares, tales como metales y resinas polares. Por estas razones, cuando se usan dichos copolímeros de etileno uniéndolos a los materiales altamente polares, es necesario someter la superficie del copolímero de etileno a un tratamiento de llama, un tratamiento de descarga en corona o un tratamiento imprimador, de lo que resulta un problema de operación complicada.

En consecuencia, también tendría un gran valor industrial disponer de un copolímero de etileno o de una composición de copolímero de etileno con una alta tensión en fusión, una buena estabilidad térmica y una alta resistencia mecánica y que muestre suficiente fuerza de adhesión a materiales altamente polares.

60 **Objeto de la invención**

Es, por lo tanto, un objeto de la presente invención proporcionar un copolímero de etileno/ α -olefina de buena moldeabilidad que es capaz de dar una película con transparencia y resistencia mecánica superiores en comparación con películas obtenidas a partir de copolímeros de etileno convencionalmente conocidos; se pueden producir copolímeros de etileno o composiciones de copolímeros de etileno.

Resumen de la invención

El copolímero de etileno/ α -olefina según la presente invención es un copolímero de etileno/ α -olefina obtenido por copolimerización de etileno con una α -olefina de 3 a 20 átomos de carbono, donde el copolímero de etileno/ α -olefina tiene propiedades tales que:

(i) la densidad es de 0,850 a 0,980 g/cm³,

(ii) la velocidad del flujo en fusión (VFF) a 190°C bajo una carga de 2,16 kg es de 0,01 a 200 g/10 min.,

(iii) la tensión en fusión (TF (g)) a 190°C y la velocidad de flujo en fusión (VFF) satisfacen la relación

$$TF > 2,2 \times VFF^{-0,84},$$

(iv) el índice de flujo (IF (1/s)) definido por una velocidad de cizallamiento dada cuando la tensión de cizallamiento del copolímero fundido a 190°C alcanza $2,4 \times 10^6$ dinas/cm² y la velocidad de flujo en fusión (VFF) satisfacen la relación

$$IF < 150 \times VFF,$$

(v) la distribución de pesos moleculares (Mp/Mn) medida por GPC es de 1,5 a 4, y

(vi) TF/(Mp/Mn) e IF/VFF satisfacen la relación

$$TF/(Mp/Mn) > 0,03 \times IF/VFF - 3,0$$

con la condición de que, cuando el valor de $0,03 \times IF/VFF - 3,0$ es menor de 0, se tome como 0.

Estos copolímeros de etileno/ α -olefina son excelentes en cuanto a moldeabilidad y las películas obtenidas a partir de los mismos tienen una elevada resistencia mecánica y una elevada transparencia.

Breve descripción de los dibujos

La Fig. 1 es una vista explicativa de un procedimiento para la preparación del primer y segundo catalizador para uso en relación a la presente invención.

La Fig. 2 es una vista explicativa de un procedimiento para la preparación del tercer al sexto catalizador para uso en relación a la presente invención.

La Fig. 3 es una vista explicativa de un procedimiento para la preparación del séptimo al décimo catalizador para uso en relación a la presente invención.

La Fig. 4 es un diagrama que muestra la relación entre la velocidad de flujo en fusión (VFF) y la tensión en fusión (TF) del copolímero de etileno/ α -olefina según la presente invención y la relación entre VFF y TF de un copolímero de etileno/ α -olefina convencionalmente conocido.

Descripción detallada de la invención

Se describirán a continuación con detalle los catalizadores para la polimerización de olefinas y el procedimiento para la polimerización de olefinas que utiliza dichos catalizadores para producir el copolímero de etileno/ α -olefina según la presente invención.

En esta descripción, el término “polimerización” es usado para referirse no sólo a la homopolimerización, sino también a la copolimerización, y el término “polímero” es usado para referirse no sólo a un homopolímero, sino también a un copolímero.

Cada componente catalítico usado en el catalizador para la polimerización de olefinas es explicado a continuación.

El oxicompuento de organoaluminio (a) [al que en adelante se hará a veces referencia como “componente (a)”] puede ser un aluminóxano soluble en benceno conocido o el oxicompuento de organoaluminio insoluble en benceno descrito en la Patente Japonesa L-O-P N° 276807/1990.

ES 2 336 638 T3

El aluminóxano antes mencionado puede ser preparado, por ejemplo, mediante los siguientes procedimientos:

(1) un procedimiento para recuperar un aluminóxano como su solución hidrocarbonada, que consiste en añadir un compuesto de organoaluminio, como trialquilaluminio, a una suspensión en un medio hidrocarbonado de un compuesto que contiene agua adsorbida, o una sal que contiene agua de cristalización, tal como cloruro de magnesio hidratado, sulfato de cobre hidratado, sulfato de aluminio hidratado, sulfato de níquel hidratado y cloruro de cerio hidratado, y en hacer reaccionar el compuesto de organoaluminio;

(2) un procedimiento para recuperar un aluminóxano como su solución hidrocarbonada, que consiste en la reacción de agua, hielo o vapor directamente con un compuesto de organoaluminio, tal como trialquilaluminio, en un solvente, tal como benceno, tolueno, éter etílico y tetrahidrofurano; y

(3) un procedimiento para recuperar un aluminóxano, que consiste en la reacción de un óxido de organoestaño, tal como óxido de dimetilestaño y óxido de dibutilestaño, con un compuesto de organoaluminio, tal como trialquilaluminio, en un solvente, tal como decano, benceno o tolueno.

Más aún, el aluminóxano puede contener una pequeña cantidad de un componente organometálico. Lo que es más, el solvente o el compuesto de organoaluminio no reaccionado pueden ser eliminados de la solución que contiene aluminóxano recuperada antes mencionada por destilación y se puede redissolver el aluminóxano en un solvente.

Como ejemplos concretos del compuesto de organoaluminio usado para la preparación del aluminóxano, se incluyen:

trialquilaluminio, tal como trimetilaluminio, trietilaluminio, tripropilaluminio, triisopropilaluminio, tri-n-butilaluminio, triisobutilaluminio, tri-sec-butilaluminio, tri-terc-butilaluminio, tripentilaluminio, trihexilaluminio, trioctilaluminio y tridecilaluminio;

trícicloalquilaluminios, tales como triciclohexilaluminio y triciclooctilaluminio;

haluros de dialquilaluminio, tales como cloruro de dimetilaluminio, cloruro de dietilaluminio, bromuro de dietilaluminio y cloruro de diisobutilaluminio;

hidruros de dialquilaluminio, tales como hidruro de dietilaluminio e hidruro de diisobutilaluminio;

alcóxidos de dialquilaluminio, tales como metóxido de dimetilaluminio y etóxido de dietilaluminio; y

arilóxidos de dialquilaluminio, tales como fenóxido de dietilaluminio.

De estos compuestos, son particularmente preferibles el trialquilaluminio y el tricicloalquilaluminio.

Más aún, también se puede usar como compuesto de organoaluminio isoprenilaluminio, representado por la fórmula general



donde x, y y z son cada uno un número positivo y $z \geq 2x$.

Los compuestos de organoaluminio antes mencionados pueden ser usados solos o en combinación.

Los solventes usados para las soluciones del aluminóxano incluyen hidrocarburos aromáticos, tales como benceno, tolueno, xileno, cumeno y cimeno; hidrocarburos alifáticos, tales como pentano, hexano, heptano, octano, decano, dodecano, hexadecano y octadecano; hidrocarburos alicíclicos, tales como ciclopentano, ciclohexano, ciclooctano y metilciclopentano; fracciones del petróleo, tales como gasolina, queroseno y gasóleo; y compuestos halogenados derivados de los hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos alifáticos e hidrocarburos alicíclicos antes mencionados, especialmente hidrocarburos clorados y bromados.

Además, también se pueden usar éteres, tales como el éter etílico y el tetrahidrofurano. De estos solventes cuyos ejemplos han sido dados anteriormente, se prefieren particularmente los hidrocarburos aromáticos.

Los oxicompuestos de organoaluminio insolubles en benceno usados como componente (a) contienen un componente de Al soluble en benceno a 60°C en una cantidad no mayor del 10%, preferiblemente no mayor del 5%, en particular preferiblemente no mayor del 2%, en términos de átomo de Al, y son insolubles o escasamente solubles en benceno.

La solubilidad en benceno de dichos oxicompuestos de organoaluminio mencionados anteriormente es obtenida suspendiendo en 100 ml de benceno el oxicompuesto de organoaluminio en una cantidad correspondiente a 100 mg de átomos en términos de Al, mezclando la suspensión resultante a 60°C durante 6 horas con agitación, filtrando la

ES 2 336 638 T3

mezcla resultante con un filtro de vidrio G-5 equipado con una envoltura mantenida a 60°C, lavando 4 veces la porción sólida separada en el filtro con 50 ml de benceno a 60°C y midiendo la cantidad (x mmol) de átomos de Al presentes en la totalidad del filtrado.

5 A continuación, se explican los componentes catalíticos de compuestos de metales de transición (b-I) y (b-II).

El componente catalítico de compuesto de metal de transición (b-I) es un compuesto de metal de transición representado por la siguiente fórmula [I] y el componente catalítico de compuesto de metal de transición (b-II) es un compuesto de metal de transición representado por la siguiente fórmula [II].

10



15 En la fórmula [I], M es un átomo metálico de transición seleccionado entre el Grupo IVB de la tabla periódica, L¹ es un ligando que se coordina con el átomo metálico de transición, al menos dos de L¹ son grupos seleccionados entre un grupo ciclopentadienilo, un grupo metilciclopentadienilo, un grupo etilciclopentadienilo y un grupo ciclopentadienilo substituido que tiene al menos un grupo substituyente seleccionado entre un grupo hidrocarbonado de 3 a 10 átomos de carbono, los L¹ distintos del grupo ciclopentadienilo (substituido) son un grupo hidrocarbonado de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo alcoxi, un grupo ariloxi, un grupo trialquilsililo, un átomo de halógeno o un átomo de hidrógeno, y X es la valencia del átomo metálico de transición M.

20



25 En la fórmula [II], M es un átomo metálico de transición seleccionado entre el Grupo IVB de la tabla periódica, L² es un ligando que se coordina con el átomo metálico de transición, al menos dos de L² son grupos ciclopentadienilo substituidos que tienen 2 - 5 grupos substituyentes seleccionados entre un grupo metilo y un grupo etilo y los L² distintos del grupo ciclopentadienilo substituido son un grupo hidrocarbonado de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo alcoxi, un grupo ariloxi, un grupo trialquilsililo, un átomo de halógeno o un átomo de hidrógeno, y X es la valencia del átomo metálico de transición M.

30

Los compuestos de metal de transición representados por la anterior fórmula [I] o [II] son explicados con detalle a continuación.

35 En la anterior fórmula [I], M es un átomo metálico de transición seleccionado entre el Grupo IVB de la tabla periódica y es concretamente zirconio, titanio o hafnio, preferiblemente zirconio.

L¹ es un ligando que se coordina con el átomo metálico de transición M y al menos dos de L¹ son grupos seleccionados entre un grupo ciclopentadienilo, un grupo metilciclopentadienilo, un grupo etilciclopentadienilo y un grupo ciclopentadienilo substituido que tiene al menos un grupo substituyente seleccionado entre un grupo hidrocarbonado de 3 a 10 átomos de carbono. Cada ligando puede ser igual o diferente. Los L¹ distintos del grupo ciclopentadienilo o del grupo ciclopentadienilo substituido son un grupo hidrocarbonado de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo alcoxi, un grupo ariloxi, un grupo trialquilsililo, un átomo de halógeno o un átomo de hidrógeno.

45 El grupo ciclopentadienilo substituido puede tener dos o más substituyentes. Cada substituyente puede ser igual o diferente. Cuando el ciclopentadienilo substituido tiene dos o más substituyentes, al menos un substituyente es un grupo hidrocarbonado de 3 a 10 átomos de carbono y los otros substituyentes son seleccionados entre un grupo metilo, un grupo etilo y el grupo hidrocarbonado de 3 a 10 átomos de carbono.

50 Como ejemplos del grupo hidrocarbonado de 3 a 10 átomos de carbono, se incluyen un grupo alquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo arilo y un grupo aralquilo. Como ejemplos concretos del mismo, se incluyen un grupo alquilo, tal como un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo, un grupo isobutilo, un grupo sec-butilo, un grupo t-butilo, un grupo pentilo, un grupo hexilo, un grupo octilo, un grupo 2-etilhexilo y un grupo decilo; un grupo cicloalquilo, tal como un grupo ciclopentilo y un grupo ciclohexilo; un grupo arilo, tal como un grupo fenilo y un grupo toliilo; y un grupo aralquilo, tal como un grupo bencilo y un grupo neofilo. De éstos, se prefieren los grupos alquilo, y son particularmente preferidos el grupo n-propilo y el grupo n-butilo.

55

El grupo ciclopentadienilo (substituido) coordinado con el metal de transición es preferiblemente el grupo ciclopentadienilo substituido, más preferiblemente el grupo ciclopentadienilo substituido con un grupo alquilo de 3 o más átomos de carbono, aún más preferiblemente el grupo ciclopentadienilo substituido con dos substituyentes, y particularmente el grupo ciclopentadienilo 1,3-substituido.

60

En la fórmula [I] antes mencionada, el ligando L¹ distinto del grupo ciclopentadienilo o del grupo ciclopentadienilo substituido es un grupo hidrocarbonado de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo alcoxi, un grupo ariloxi, un grupo trialquilsililo, un átomo de halógeno o un átomo de hidrógeno.

65

Como ejemplos del grupo hidrocarbonado de 1 a 12 átomos de carbono, se incluyen un grupo alquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo arilo y un grupo aralquilo. Como ejemplos concretos del mismo, se incluyen un grupo alquilo, tal

ES 2 336 638 T3

como un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo, un grupo isobutilo, un grupo sec-butilo, un grupo t-butilo, un grupo pentilo, un grupo hexilo, un grupo octilo, un grupo 2-etilhexilo y un grupo decilo; un grupo cicloalquilo, tal como un grupo ciclopentilo y un grupo ciclohexilo; un grupo arilo, tal como un grupo fenilo y un grupo toliilo; y un grupo aralquilo, tal como un grupo bencilo y un grupo neofilo.

Como ejemplos del grupo alcoxi, se incluyen un grupo metoxi, un grupo etoxi, un grupo n-propoxi, un grupo isopropoxi, un grupo n-butoxi, un grupo isobutoxi, un grupo sec-butoxi, un grupo t-butoxi, un grupo pentoxi, un grupo hexoxi y un grupo octoxi.

Como ejemplos del grupo ariloxi, se incluye un grupo fenoxi.

Como ejemplos del grupo trialquilsililo, se incluyen un grupo trimetilsililo, un grupo trietilsililo y un grupo trifetilsililo.

Como ejemplos del átomo de halógeno, se incluyen flúor, cloro, bromo y yodo.

A continuación se da una lista de ejemplos del compuesto de metal de transición representado por la fórmula [I].

Dicloruro de bis(ciclopentadienil)zirconio,

Dicloruro de bis(metilciclopentadienil)zirconio,

Dicloruro de bis(etilciclopentadienil)zirconio,

Dicloruro de bis(n-propilciclopentadienil)zirconio,

Dicloruro de bis(n-butilciclopentadienil)zirconio,

Dicloruro de bis(n-hexilciclopentadienil)zirconio,

Dicloruro de bis(metil-n-propilciclopentadienil)zirconio,

Dicloruro de bis(metil-n-butilciclopentadienil)zirconio,

Dicloruro de bis(dimetil-n-butilciclopentadienil)zirconio,

Dibromuro de bis(n-butilciclopentadienil)zirconio,

Metoxicloruro de bis(n-butilciclopentadienil)zirconio,

Etoxicloruro de bis(n-butilciclopentadienil)zirconio,

Butoxicloruro de bis(n-butilciclopentadienil)zirconio,

Dietóxido de bis(n-butilciclopentadienil)zirconio,

Metilcloruro de bis(n-butilciclopentadienil)zirconio,

Bis(n-butilciclopentadienil)zirconio dimetilo,

Bencilcloruro de bis(n-butilciclopentadienil)zirconio,

Bis(n-butilciclopentadienil)zirconio dibencilo,

Fenilcloruro de bis(n-butilciclopentadienil)zirconio y

Cloruro de hidruro de bis(n-butilciclopentadienil)zirconio.

En los ejemplos de compuestos anteriores, como ciclopentadienilo disustituido se incluyen 1,2- y 1,3-sustituido, y como trisustituido se incluyen 1,2,3- y 1,2,4-sustituido. También se pueden emplear compuestos de metales de transición obtenidos por sustitución con metal titanio o metal hafnio del metal zirconio en los compuestos de zirconio antes ejemplificados.

De los compuestos de metales de transición antes ejemplificados representados por la fórmula [I], son particularmente preferidos el dicloruro de bis(n-propilciclopentadienil)zirconio, el dicloruro de bis(n-butilciclopentadienil)zirconio, el dicloruro de bis(1-metil-3-n-propilciclopentadienil)zirconio y el dicloruro de bis(1-metil-3-n-butilciclopentadienil)zirconio.

ES 2 336 638 T3

En la fórmula [II] antes mencionada, M es un metal de transición seleccionado entre el Grupo IVB de la tabla periódica y, como ejemplos preferibles concretos de M, se incluyen zirconio, titanio y hafnio. De éstos, es particularmente preferido el zirconio.

5 L^2 es un ligando coordinado con el metal de transición y al menos dos de ellos son grupos ciclopentadienilo sustituidos que tienen 2 - 5 substituyentes seleccionados entre un grupo metilo y un grupo etilo. Cada ligando puede ser igual o diferente. Los grupos ciclopentadienilo sustituidos son los grupos ciclopentadienilo sustituidos que tienen 2 o más substituyentes, preferiblemente los grupos ciclopentadienilo sustituidos que tienen 2 ó 3 substituyentes, más preferiblemente los grupos ciclopentadienilo sustituidos que tienen dos substituyentes, particularmente los grupos
10 ciclopentadienilo 1,3-sustituidos. Cada substituyente puede ser igual o diferente.

En la fórmula [II] antes mencionada, los ligandos L^2 distintos del grupo ciclopentadienilo sustituido son un grupo hidrocarbonado de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo alcoxi, un grupo ariloxi, un grupo trialquilsililo, un átomo de
15 halógeno o un átomo de hidrógeno, de forma similar al ligando L^1 en la fórmula [I] antes mencionada.

El compuesto de metal de transición representado por la fórmula general [II] incluye, por ejemplo:

Dicloruro de bis(dimetilciclopentadienil)zirconio,

20 Dicloruro de bis(dietilciclopentadienil)zirconio,

Dicloruro de bis(metiletilciclopentadienil)zirconio,

Dicloruro de bis(dimetiletilciclopentadienil)zirconio,

25 Dibromuro de bis(dimetilciclopentadienil)zirconio,

Metoxicloruro de bis(dimetilciclopentadienil)zirconio,

30 Etoxicloruro de bis(dimetilciclopentadienil)zirconio,

Butoxicloruro de bis(dimetilciclopentadienil)zirconio,

Dietóxido de bis(dimetilciclopentadienil)zirconio,

35 Metilcloruro de bis(dimetilciclopentadienil)zirconio,

Bis(dimetilciclopentadienil)zirconio dimetilo,

40 Bencilcloruro de bis(dimetilciclopentadienil)zirconio,

Bis(dimetilciclopentadienil)zirconio dibencilo,

Fenilcloruro de bis(dimetilciclopentadienil)zirconio y

45 Cloruro de hidruro de bis(dimetilciclopentadienil)zirconio.

En los ejemplos de compuestos anteriores, como ciclopentadienilo disustituido se incluyen 1,2- y 1,3-sustituido,
50 y como trisustituido se incluyen 1,2,3- y 1,2,4-sustituido.

También se pueden emplear compuestos de metales de transición obtenidos por substitución con titanio o hafnio del zirconio en los ejemplos de compuestos de zirconio anteriores.

55 En los compuestos de metales de transición antes mencionados representados por la fórmula general [II], son particularmente preferidos:

Dicloruro de bis(1,3-dimetilciclopentadienil)zirconio,

60 Dicloruro de bis(1,3-dietilciclopentadienil)zirconio o

Dicloruro de bis(2-metil-3-etilciclopentadienil)zirconio.

65 En los catalizadores, se prefiere usar una combinación de al menos un tipo de compuesto de metal de transición representado por la anterior fórmula [I] y al menos un tipo de compuesto de metal de transición representado por la anterior fórmula [II] como compuesto de metal de transición (b). Concretamente, se utilizan preferiblemente una combinación de dicloruro de bis(1,3-n-butilmetilciclopentadienil)zirconio y dicloruro de bis(1,3-dimetilciclopentadienil)

ES 2 336 638 T3

zirconio, una combinación de dicloruro de bis(1,3-n-propilmetilciclopentadienil)zirconio y dicloruro de bis(1,3-dimetilciclopentadienil)zirconio y una combinación de dicloruro de bis(n-butilciclopentadienil)zirconio y dicloruro de bis(1,3-dimetilciclopentadienil)zirconio.

5 El al menos un tipo de compuesto de metal de transición (b-I) representado por la fórmula [I] y el al menos un tipo de compuesto de metal de transición (b-II) representado por la fórmula [II] antes mencionados son deseablemente utilizados en cantidades tales que la razón molar [(b-I)/(b-II)] sea de 99/1 a 50/50, preferiblemente de 97/3 a 70/30, más preferiblemente de 95/5 a 75/25 y más preferiblemente de 90/10 a 80/20.

10 A veces se hará aquí referencia en adelante a un componente catalizador de compuesto de metal de transición que contiene al menos un tipo de compuesto de metal de transición (b-I) representado por la fórmula [I] y al menos un tipo de compuesto de metal de transición (b-II) representado por la fórmula [II] como "componente (b)".

Como ejemplos del compuesto de organoaluminio (c)

15 [al que en adelante se hará aquí a veces referencia como "componente (c)"], se incluye un compuesto de organoaluminio representado por la siguiente fórmula [III]:



donde R¹ es un grupo hidrocarbonado de 1 a 12 átomos de carbono, X es un átomo de halógeno o un átomo de hidrógeno y n es de 1 a 3.

25 En la anterior fórmula [III], R¹ es un grupo hidrocarbonado de 1 a 12 átomos de carbono, por ejemplo un grupo alquilo, un grupo cicloalquilo o un grupo arilo. Como ejemplos concretos de R¹, se incluyen metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, isobutilo, pentilo, hexilo, octilo, ciclopentilo, ciclohexilo, fenilo y toluilo.

30 Como ejemplos concretos de dichos compuestos de organoaluminio (c), se incluyen:

trialquilaluminio, tal como trimetilaluminio, trietilaluminio, triisopropilaluminio, triisobutilaluminio, trioctilaluminio y tri-2-etilhexilaluminio;

35 alquenilaluminio, tal como isoprenilaluminio;

haluros de dialquilaluminio, tales como cloruro de dimetilaluminio, cloruro de dietilaluminio, cloruro de diisopropilaluminio, cloruro de diisobutilaluminio y bromuro de dimetilaluminio;

40 sesquihaluros de alquilaluminio, tales como sesquicloruro de metilaluminio, sesquicloruro de etilaluminio, sesquicloruro de isopropilaluminio, sesquicloruro de butilaluminio y sesquibromuro de etilaluminio;

dihaluros de alquilaluminio, tales como dicloruro de metilaluminio, dicloruro de etilaluminio, dicloruro de isopropilaluminio y dibromuro de etilaluminio; e

45 hidruros de alquilaluminio, tales como hidruro de dietilaluminio e hidruro de diisobutilaluminio.

Más aún, también se pueden usar otros compuestos de organoaluminio representados por la siguiente fórmula [IV] como componente catalizador de compuesto de organoaluminio (c):



55 donde R¹ es como se ha definido previamente; Y es -OR², -OSiR³₃, -OAlR⁴₂, -NR⁵₂, -SiR⁶₃ o -N(R⁷)AlR⁸₂; n es de 1 a 2; R², R³, R⁴ y R⁸ son cada uno metilo, etilo, isopropilo, isobutilo, ciclohexilo o fenilo; R⁵ es hidrógeno, metilo, etilo, isopropilo, fenilo o trimetilsililo, y R⁶ y R⁷ son cada uno metilo o etilo.

60 Los compuestos de organoaluminio antes mencionados incluyen, concretamente, compuestos tales como los enumerados a continuación.

(1) Compuestos de la fórmula R¹_nAl(OR²)_{3-n}, tales como metóxido de dimetilaluminio, etóxido de dietilaluminio y metóxido de diisobutilaluminio.

65 (2) Compuestos de la fórmula R¹_nAl(OSiR³)_{3-n}, tales como Et₂Al(OSiMe₃), (iso-Bu)₂Al(OSiMe₃) e (iso-Bu)₂Al(OSiEt₃).

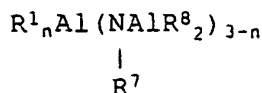
(3) Compuestos de la fórmula R¹_nAl(OAlR⁴)_{3-n}, tales como Et₂AlOAlEt₂ e (iso-Bu)₂AlOAl(iso-Bu)₂.

ES 2 336 638 T3

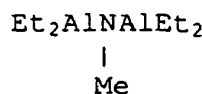
(4) Compuestos de la fórmula $R^1_nAl(NR^5_2)_{3-n}$, tales como Me_2AlNEt_2 , $Et_2AlNHMe$, $Me_2AlNHEt$, $Et_2AlN(SiMe_3)_2$ e $(iso-Bu)_2AlN(SiMe_3)_2$.

(5) Compuestos de la fórmula $R^1_nAl(SiR^6_3)_{3-n}$, tales como $(iso-Bu)_2AlSiMe_3$.

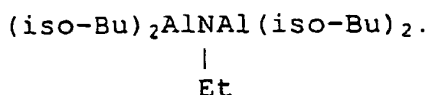
(6) Compuestos de la fórmula



tales como



e



De los compuestos de organoaluminio antes ejemplificados, se prefieren los que tienen las fórmulas



y son particularmente preferidos los que tienen las fórmulas antes mencionadas donde R es isoalquilo y n es 2.

El compuesto de organoaluminio (d) [al que en adelante se hará aquí a veces referencia como "componente (d)"] usado en la presente invención es el mismo que el componente (c) antes mencionado.

El soporte utilizado en el presente catalizador es un compuesto sólido inorgánico u orgánico en gránulos o partículas finas con un tamaño de partícula de 10 a 300 μm , preferiblemente de 20 a 200 μm . De estos soportes, los óxidos porosos son preferibles como soportes inorgánicos. Como ejemplos concretos de los soportes de óxidos, se incluyen SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , ZrO_2 , TiO_2 , B_2O_3 , CaO , ZnO , BaO , ThO_2 o una mezcla de estos compuestos, tal como SiO_2-MgO , $SiO_2-Al_2O_3$, SiO_2-TiO_2 , $SiO_2-V_2O_5$, $SiO_2-Cr_2O_3$ y SiO_2-TiO_2-MgO . De estos soportes, son preferidos los que contienen al menos un compuesto seleccionado entre el grupo consistente en SiO_2 y Al_2O_3 como componente principal.

Más aún, el óxido u óxidos inorgánicos antes mencionados pueden contener también una pequeña cantidad de un carbonato, de un sulfato, de un nitrato y de un óxido tal como Na_2CO_3 , K_2CO_3 , $CaCO_3$, $MgCO_3$, Na_2SO_4 , $Al_2(SO_4)_3$, $BaSO_4$, KNO_3 , $Mg(NO_3)_2$, $Al(NO_3)_3$, Na_2O , K_2O y ZiO_2 .

Aunque los soportes tienen propiedades diferentes unos de otros dependiendo de los tipos y de sus métodos de preparación, los soportes preferiblemente utilizados tienen un área superficial específica de 50 a 1.000 m^2/g , preferiblemente de 100 a 700 m^2/g , y un volumen de poro deseablemente de 0,3 a 2,5 cm^3/g . Los soportes son preparados, si es necesario, por calentamiento a una temperatura de 100 a 1.000°C, preferiblemente de 150 a 700°C.

Es también deseable que este soporte tenga una cantidad de agua adsorbida inferior al 1,0% en peso, preferiblemente inferior al 0,5% en peso, y un grupo hidroxilo superficial en una cantidad del 1,0% en peso o más, preferiblemente del 1,5-4,0% en peso y especialmente del 2,0-3,5% en peso.

La cantidad de agua adsorbida (% en peso) y la del grupo hidroxilo superficial (% en peso) son obtenidas mediante los siguientes procedimientos.

Cantidad de agua adsorbida

Se seca la muestra a una temperatura de 200°C, a presión ordinaria y en una corriente de nitrógeno durante 4 horas para medir la pérdida de peso, que se toma entonces como la cantidad de agua adsorbida.

ES 2 336 638 T3

Grupo hidroxilo superficial

Se toma el peso medido secando el soporte a una temperatura 200°C y una presión ordinaria en una corriente de nitrógeno durante 4 horas como X (g) y se calcina entonces el soporte seco a una temperatura de 1.000°C durante 20 horas para obtener un producto calcinado del que han desaparecido los grupos hidroxilo superficiales, y se toma el peso medido del producto de la calcinación como Y (g). Se calcula la cantidad de los grupos hidroxilo superficiales en base a la siguiente ecuación.

$$\text{Grupos hidroxilo superficiales (\% peso)} = [(X-Y)/X] \times 100$$

Más aún, se pueden mencionar compuestos orgánicos en gránulos sólidos o en partículas sólidas finas con un tamaño de partícula cada uno de 10 a 300 μm como soportes que pueden ser usados como soporte en los presentes catalizadores. Como ejemplos de estos compuestos orgánicos, se incluyen (co)polímeros que contienen como constituyente principal unidades derivadas de una μ -olefina de 2 a 14 átomos de carbono, tal como etileno, propileno, 1-buteno y 4-metil-1-penteno, o polímeros o copolímeros que contienen como constituyente principal unidades derivadas de vinilciclohexano o estireno.

El primer catalizador para la polimerización de olefinas se forma a partir del componente (a) y del componente (b). El segundo catalizador para la polimerización de olefinas se forma a partir del componente (a), del componente (b) y del componente (c).

El primer catalizador para la polimerización de olefinas puede ser preparado mezclando y poniendo en contacto el componente (a) con el componente (b) dentro o fuera de un polimerizador. Preferiblemente, se hace que el componente (a) sea un componente sólido y se mezcla y se pone en contacto el componente sólido resultante con el componente (b) fuera de un polimerizador para preparar un catalizador sólido, o se mezcla y se pone en contacto el componente (a) con el componente (b) fuera de un polimerizador para preparar un catalizador sólido y se añade después el catalizador sólido así preparado al sistema de polimerización.

Se puede preparar el segundo catalizador para la polimerización de olefinas mezclando y poniendo en contacto el componente (a), el componente (b) y el componente (c) entre sí dentro o fuera de un polimerizador. Preferiblemente, se hace que el componente (a) sea un componente sólido y se mezcla y se pone en contacto el componente sólido resultante con el componente (b) fuera de un polimerizador para preparar un catalizador sólido, o se mezcla y se pone en contacto el componente (a) con el componente (b) fuera de un polimerizador para preparar un catalizador sólido y se añade después el catalizador sólido así preparado al sistema de polimerización para que contacte con el componente (c) en el sistema de polimerización.

El contacto entre el componente (a) y el componente (b) es realizado en un solvente inerte. Aunque la mezcla de cada componente puede ser realizada en un orden arbitrariamente seleccionado, se prefiere añadir el componente (b) a una suspensión del componente (a). Además, se prefiere mezclar al menos dos tipos de los compuestos de metales de transición previamente para formar el componente (b) y luego se pone en contacto el componente (b) con el otro componente.

Como ejemplos concretos del solvente hidrocarbonado inerte aquí utilizado, se incluyen hidrocarburos alifáticos, tales como propano, butano, pentano, hexano, heptano, octano, decano, dodecano y queroseno; hidrocarburos alifáticos, tales como ciclohexano y metilciclohexano; hidrocarburos aromáticos, tales como benceno, tolueno y xileno; hidrocarburos halogenados, tales como cloruro de etileno, clorobenceno y diclorometano; y sus mezclas.

Cuando los componentes (a) y (b) o los componentes (a), (b) y (c) se mezclan y contactan entre sí para preparar el catalizador, la concentración del átomo de aluminio en el componente (a) es de aproximadamente 0,1 a 5 mol/l, preferiblemente de 0,3 a 3 mol/l. La razón atómica (Al/metal de transición) del átomo de aluminio (Al) en el componente (a) con respecto al metal de transición en el componente (b) es normalmente de 10 a 500, preferiblemente de 20 a 200. Si se usa el componente (c), la razón atómica (Al-c/Al-a) del átomo de aluminio (Al-c) en el componente (c) con respecto al átomo de aluminio (Al-a) en el componente (a) es normalmente de 0,02 a 3, preferiblemente de 0,05 a 1,5. La temperatura para el contacto de los componentes (a) y (b) o el contacto de los componentes (a), (b) y (c) es normalmente de -50 a 150°C, preferiblemente de -20 a 120°C, y el período de tiempo para ello es normalmente de 1 minuto a 50 horas, preferiblemente de 10 minutos a 25 horas.

En el primer catalizador para la polimerización de olefinas antes preparado, el átomo de metal de transición derivado del componente (b) está deseablemente contenido en una cantidad de 5×10^{-6} a 5×10^{-4} átomos·g, preferiblemente de 10^{-5} a 2×10^{-4} átomos·g, por 1 g del catalizador, y el átomo de aluminio derivado del componente (a) está deseablemente contenido en una cantidad de 10^{-2} a $2,5 \times 10^{-2}$ átomos·g, preferiblemente de $1,5 \times 10^{-2}$ a 2×10^{-2} átomos·g, por 1 g del catalizador.

En el segundo catalizador para la polimerización de olefinas antes preparado, el átomo de metal de transición derivado del componente (b) está deseablemente contenido en una cantidad de 5×10^{-6} a 5×10^{-4} átomos·g, preferiblemente de 10^{-5} a 2×10^{-4} átomos·g, por 1 g del catalizador, y el átomo de aluminio derivado del componente (a) y

ES 2 336 638 T3

del componente (c) está deseablemente contenido en una cantidad de 10^{-2} a $2,5 \times 10^{-2}$ átomos·g, preferiblemente de $1,5 \times 10^{-2}$ a 2×10^{-2} átomos·g, por 1 g del catalizador.

5 El tercer catalizador para la polimerización de olefinas es un catalizador (componente) sólido en el que el componente (a) (oxicompuento de organoaluminio) y el componente (b) (al menos dos tipos de compuestos de metales de transición) están soportados sobre el soporte.

10 El cuarto catalizador para la polimerización de olefinas se forma a partir de un componente catalizador sólido (C-1) en el que el componente (a) y el componente (b) están soportados sobre el soporte, y del componente (d) (compuesto de organoaluminio).

El quinto catalizador para la polimerización de olefinas es un catalizador (componente) sólido en el que el componente (a), el componente (b) y el componente (c) (compuesto de organoaluminio) están soportados sobre el soporte.

15 El sexto catalizador para la polimerización de olefinas se forma a partir de un componente catalizador sólido (C-2) en el que el componente (a), el componente (b) y el componente (c) están soportados sobre el soporte, y del componente (d).

20 El tercer catalizador para la polimerización de olefinas (componente catalizador sólido (C-1)) puede ser preparado por contacto de los componentes (a) y (b) con el soporte.

El quinto catalizador para la polimerización de olefinas (componente catalizador sólido (C-2)) puede ser preparado por contacto de los componentes (a), (b) y (c) con el soporte.

25 En la preparación del tercer catalizador para la polimerización de olefinas (componente catalizador sólido (C-1)), el contacto entre el soporte, el componente (a) y el componente (b) puede ser realizado de un modo arbitrariamente seleccionado, pero se prefiere poner en contacto el soporte con el componente (a), seguido del contacto con el componente (b).

30 En la preparación del quinto catalizador para la polimerización de olefinas (componente catalizador sólido (C-2)), el contacto entre el soporte y los componentes (a) a (c) puede ser realizado en un orden arbitrariamente seleccionado, pero se prefiere poner en contacto el soporte con el componente (a) y luego con el componente (b), seguido del contacto con el componente (c).

35 Además, se prefiere mezclar previamente al menos dos tipos de los compuestos de metales de transición para formar el componente (b) y poner luego en contacto el componente (b) con los otros componentes.

40 El contacto del soporte con los componentes (a) a (c) puede ser realizado en un solvente hidrocarbonado inerte. Son ejemplos concretos del solvente hidrocarbonado inerte aquí utilizado los mismos que los descritos anteriormente.

45 En el contacto del soporte con los componentes (a) y (b) o en el contacto del soporte con los componentes (a) a (c), se usa el componente (b) en una cantidad normalmente de 5×10^{-6} a 5×10^{-4} moles, preferiblemente de 10^{-5} a 2×10^{-4} moles, por 1 g del soporte, y la concentración del componente (b) es de aproximadamente 10^{-4} a 2×10^{-2} moles/l (solvente), preferiblemente de 2×10^{-4} a 10^{-2} moles/l (solvente). La razón atómica (Al/metal de transición) del átomo de aluminio (Al) en el componente (a) al metal de transición en el componente (b) es normalmente de 10 a 500, preferiblemente de 20 a 200. La razón atómica (Al-c/Al-a) del átomo de aluminio (Al-c) en el componente (c) al átomo de aluminio (Al-a) en el componente (a) es normalmente de 0,02 a 3, preferiblemente de 0,05 a 1,5. La temperatura para el contacto del soporte con los componentes (a) y (b) o para el contacto del soporte con los componentes (a) a (c) es normalmente de -50 a 150°C , preferiblemente de -20 a 120°C , y el período de tiempo para ello es de 1 minuto a 50 horas, preferiblemente de 10 minutos a 25 horas.

55 En el tercer catalizador para la polimerización de olefinas (componente catalizador sólido (C-1)) preparado anteriormente, el átomo de metal de transición derivado del componente (b) está deseablemente soportado en una cantidad de 5×10^{-6} a 5×10^{-4} átomos·g, preferiblemente de 10^{-5} a 2×10^{-4} átomos·g, por 1 g del soporte, y el átomo de aluminio derivado del componente (a) está deseablemente soportado en una cantidad de 10^{-3} a 5×10^{-2} átomos·g, preferiblemente de 2×10^{-3} a 2×10^{-2} átomos·g, por 1 g del soporte.

60 El cuarto catalizador para la polimerización de olefinas se forma a partir del componente catalizador sólido (C-1) antes mencionado y del compuesto de organoaluminio (d). En este catalizador, el componente (d) es deseablemente empleado en una cantidad tal que la razón atómica (Al/M) del átomo de aluminio derivado del componente (d) al átomo de metal de transición (M) derivado del compuesto de metal de transición en el componente catalizador sólido (C-1) sea de 5 a 300, preferiblemente de 10 a 200, más preferiblemente de 15 a 150.

65 En el quinto catalizador para la polimerización de olefinas (componente catalizador sólido (C-2)), el átomo de metal de transición derivado del componente (b) está deseablemente soportado en una cantidad de 5×10^{-6} a 5×10^{-4} átomos·g, preferiblemente de 10^{-5} a 2×10^{-4} átomos·g, por 1 g del soporte, y el átomo de aluminio derivado del componente (a) y del componente (c) está deseablemente soportado en una cantidad de 10^{-3} a 5×10^{-2} átomos·g, preferiblemente de 2×10^{-3} a 2×10^{-2} átomos·g, por 1 g del soporte.

ES 2 336 638 T3

El sexto catalizador para la polimerización de olefinas se forma a partir del componente catalizador sólido (C-2) antes mencionado y del compuesto de organoaluminio (d). En este catalizador, el componente (d) es deseablemente empleado en una cantidad tal que la razón atómica (Al/M) del átomo de aluminio derivado del compuesto (d) al átomo de metal de transición (M) derivado del compuesto de metal de transición en el componente catalizador sólido (C-2) sea de 5 a 300, preferiblemente de 10 a 200, más preferiblemente de 15 a 150.

El séptimo catalizador para la polimerización de olefinas es un catalizador (componente) prepolymerizado obtenido por prepolymerización de una olefina sobre el componente catalizador sólido (C-1), en donde el componente (a) (oxi-compuesto de organoaluminio) y el componente (b) (al menos dos tipos de compuestos de metales de transición) están soportados sobre el soporte.

El octavo catalizador para la polimerización de olefinas se forma a partir de un componente catalizador prepolymerizado (C-3) obtenido por prepolymerización de una olefina sobre el componente catalizador sólido (C-1) y el componente (d) (compuesto de organoaluminio).

El noveno catalizador para la polimerización de olefinas es un catalizador (componente) prepolymerizado obtenido por prepolymerización de una olefina sobre el componente catalizador sólido (C-2), en donde el componente (a), el componente (b) y el componente (c) (compuesto de organoaluminio) están soportados sobre el soporte.

El décimo catalizador para la polimerización de olefinas se forma a partir de un componente catalizador prepolymerizado (C-4) obtenido por prepolymerización de una olefina sobre el componente catalizador sólido (C-2) y el componente (d) (compuesto de organoaluminio).

El séptimo catalizador para la polimerización de olefinas (componente catalizador prepolymerizado (C-3)) puede ser preparado introduciendo una olefina en un solvente hidrocarbonado inerte en presencia del soporte, del componente (a) y del componente (b) para realizar la prepolymerización. El soporte, el componente (a) y el componente (b) preferiblemente forman el componente catalizador sólido (C-1) antes mencionado. En este caso, se pueden también añadir el componente (a) o el componente (c) además del componente catalizador sólido (C-1).

El noveno catalizador para la polimerización de olefinas (componente catalizador prepolymerizado (C-4)) puede ser preparado introduciendo una olefina en un solvente hidrocarbonado inerte en presencia del soporte y de los componentes (a) a (c) para realizar la prepolymerización. El soporte y los componentes (a) a (c) preferiblemente forman el componente catalizador sólido (C-2) antes mencionado. En este caso, se pueden añadir también el componente (a) o el componente (c) además del componente catalizador sólido (C-2).

Como ejemplos de las olefinas usadas para la prepolymerización, se incluyen etileno y α -olefinas de 3 a 20 átomos de carbono, tales como propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno y 1-tetradeceno. De éstos, se prefiere particularmente el etileno o una combinación de etileno y la misma α -olefina que la usada para la polimerización.

Son ejemplos del solvente hidrocarbonado inerte aquí utilizado los mismos que los usados para la preparación del componente catalizador sólido antes mencionado.

En la prepolymerización, se usa el componente (b) en una cantidad normalmente de 10^{-6} a 2×10^{-2} moles/l (solvente), preferiblemente de 5×10^{-5} a 10^{-2} moles/l (solvente), en términos del átomo de metal de transición en el componente (b). Además, el componente (b) es utilizado en una cantidad normalmente 5×10^{-6} a 5×10^{-4} moles, preferiblemente de 10^{-5} a 2×10^{-4} moles, en términos del átomo de metal de transición en el componente (b), por 1 g del soporte. La razón atómica (Al/metal de transición) del átomo de aluminio (Al) en el componente (a) al metal de transición en el componente (b) es normalmente de 10 a 500, preferiblemente de 20 a 200. La razón atómica (Al-c/Al-a) del átomo de aluminio (Al-c) en el componente (c) al átomo de aluminio (Al-a) en el componente (a) es normalmente de 0,02 a 3, preferiblemente de 0,05 a 1.5.

La temperatura para la prepolymerización es de -20 a 80°C, preferiblemente de 0 a 60°C, y el período de tiempo para ello es de 0,5 a 100 horas, preferiblemente de 1 a 50 horas.

La prepolymerización puede ser llevada a cabo por lotes o de manera continua, y puede ser llevada a cabo a presión reducida, a presión atmosférica o con aplicación de presión. En la prepolymerización, se deja deseablemente que exista hidrógeno para obtener un prepolímero con una viscosidad intrínseca $[\eta]$, medida en decalina a 135°C, de 0,2 a 7 dl/g, preferiblemente de 0,5 a 5 dl/g.

El catalizador para la polimerización de olefinas puede ser preparado, por ejemplo, del modo siguiente. Primeramente, se suspende el soporte en un hidrocarburo inerte para obtener una suspensión. Se añade a la suspensión el oxi-compuesto organoaluminio (componente (a)) para llevar a cabo la reacción durante un tiempo predeterminado. Se elimina luego el líquido sobrenadante y se suspende de nuevo el componente sólido resultante en un hidrocarburo inerte. A continuación, se añaden al sistema los compuestos de metales de transición (componente (b)) para llevar a cabo la reacción durante un tiempo predeterminado. Se elimina el líquido sobrenadante de nuevo para obtener un componente catalizador sólido. Se añade el componente catalizador sólido así obtenido a un hidrocarburo inerte que contiene el compuesto de organoaluminio (componente (c)), seguido de introducción de una olefina, para obtener un catalizador (componente) prepolymerizado.

ES 2 336 638 T3

En el séptimo catalizador para la polimerización de olefinas (componente catalizador prepolimerizado (C-3)) preparado anteriormente, se desea preparar un prepolímero en una cantidad de 0,1 a 500 g, preferiblemente de 0,2 a 300 g, más preferiblemente de 0,5 a 200 g, por 1 g del soporte; el componente (b) está soportado en una cantidad de aproximadamente 5×10^{-6} a 5×10^{-4} átomos·g, preferiblemente de 10^{-5} a 2×10^{-4} átomos·g, en términos del átomo de metal de transición en el componente (b), por 1 g del soporte; y el átomo de aluminio (Al) derivado del componente (a) está soportado en una cantidad tal que la razón molar (Al/M) del átomo de aluminio (Al) derivado del componente (a) al átomo de metal de transición (M) derivado del componente (b) sea de 5 a 200, preferiblemente de 10 a 150.

El octavo catalizador para la polimerización de olefinas se forma a partir del componente catalizador prepolimerizado (C-3) antes mencionado y del compuesto de organoaluminio (d). En este catalizador, el componente (d) es deseablemente empleado en una cantidad tal que la razón molar (Al/M) del átomo de aluminio (Al) derivado del componente (d) al átomo de metal de transición (M) derivado del componente (b) en el componente catalizador prepolimerizado (C-3) sea de 5 a 300, preferiblemente de 10 a 200, más preferiblemente de 15 a 150.

En el noveno catalizador para la polimerización de olefinas (componente catalizador prepolimerizado (C-4)), se desea preparar un prepolímero en una cantidad de 0,1 a 500 g, preferiblemente de 0,2 a 300 g, más preferiblemente de 0,5 a 200 g, por 1 g del soporte; el componente (b) está soportado en una cantidad de aproximadamente 5×10^{-6} a 5×10^{-4} átomos·g, preferiblemente de 10^{-5} a 2×10^{-4} átomos·g, en términos del átomo de metal de transición en el componente (b), por 1 g del soporte; y el átomo de aluminio (Al) derivado del componente (a) y del componente (c) está soportado en una cantidad tal que la razón molar (Al/M) del átomo de aluminio (Al) derivado del componente (a) y del componente (c) al átomo de metal de transición (M) derivado del componente (b) sea de 5 a 200, preferiblemente de 10 a 150.

El décimo catalizador para la polimerización de olefinas se forma a partir del componente catalizador prepolimerizado (C-4) antes mencionado y del compuesto de organoaluminio (d). En este catalizador, el componente (d) es deseablemente empleado en una cantidad tal que la razón molar (Al/M) del átomo de aluminio (Al) derivado del componente (d) al átomo de metal de transición (M) derivado del componente (b) en el componente catalizador prepolimerizado (C-4) sea de 5 a 300, preferiblemente de 10 a 200, más preferiblemente 15 a 150.

La polimerización o copolimerización de olefinas es llevada a cabo en presencia de cualquiera de los primer a décimo catalizadores para la polimerización de olefinas en fase gaseosa o en fase líquida, tal como una suspensión. En la polimerización en suspensión, se puede usar como solvente un hidrocarburo inerte, o se puede usar la propia olefina como solvente.

Como ejemplos del solvente hidrocarbonado inerte usado en la polimerización en suspensión, se incluyen hidrocarburos alifáticos, tales como propano, butano, isobutano, pentano, hexano, octano, decano, dodecano, hexadecano y octadecano; hidrocarburos alicíclicos, tales como ciclopentano, metilciclopentano, ciclohexano y ciclooctano; hidrocarburos aromáticos, tales como benceno, tolueno y xileno; y fracciones del petróleo, tales como gasolina, queroseno y gasóleo. De éstos, se prefieren los hidrocarburos alifáticos, los hidrocarburos alicíclicos y las fracciones del petróleo.

En la polimerización en suspensión o la polimerización en fase gaseosa, se usa el catalizador antes mencionado en una cantidad tal que la concentración del átomo de metal de transición en el sistema de la reacción de polimerización sea normalmente de 10^{-8} a 10^{-3} átomos·g/l, preferiblemente de 10^{-7} a 10^{-4} átomos·g/l. En la polimerización, se puede usar un oxicompuento de organoaluminio no soportado además del oxicompuento de organoaluminio soportado sobre el soporte. En este caso, la razón atómica (Al/M) del átomo de aluminio (Al) derivado del oxicompuento de aluminio no soportado al átomo de metal de transición (M) derivado de los compuestos de metales de transición (b-I) y (b-II) es de 5 a 300, preferiblemente de 10 a 200, más preferiblemente de 15 a 150.

La temperatura para la polimerización en suspensión es normalmente de -50 a 100°C, preferiblemente de 0 a 90°C, mientras que la temperatura para la polimerización en fase gaseosa es normalmente de 0 a 120°C, preferiblemente de 20 a 100°C.

La presión de polimerización es normalmente de desde la presión atmosférica hasta 100 kg/cm², preferiblemente de 2 a 50 kg/cm². La polimerización puede ser realizada por lotes o semicontinua o continuamente.

Además, la polimerización puede ser realizada en dos o más etapas con diferentes condiciones de reacción.

El catalizador para la polimerización de olefinas puede contener otros componentes útiles para la polimerización de olefinas aparte de los componentes mencionados anteriormente.

Como ejemplos de olefinas polimerizables en presencia del catalizador para la polimerización de olefinas, se incluyen:

etileno y α -olefinas de 3 a 20 átomos de carbono, tales como propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno y 1-eicoseno; y

cicloolefinas de 3 a 20 átomos de carbono, tales como ciclopenteno, ciclohepteno, norborneno, 5-metil-2-norborneno, tetraciclododeceno y 2-metil-1,4,5,8-dimetano-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahidronaftaleno.

ES 2 336 638 T3

También se pueden emplear estireno, vinilciclohexano, dieno, etc.

El catalizador para la polimerización de olefinas y el procedimiento para la polimerización de olefinas son adecuadamente utilizados especialmente para la copolimerización de etileno con una α -olefina de 3 a 20 átomos de carbono.

A continuación, se describirá el copolímero de etileno/ α -olefina según la presente invención con detalle.

Los copolímeros de etileno/ α -olefina de la invención pueden ser preparados por copolimerización de etileno con una α -olefina de 3 a 20 átomos de carbono en presencia de un catalizador para la polimerización de olefinas que incluye, por ejemplo, el oxicompuerto de organoaluminio (a) y al menos dos tipos de compuestos (b) de metales de transición del Grupo IV de la tabla periódica que contienen un ligando que tiene un esqueleto de ciclopentadienilo, de tal modo que el copolímero resultante tenga una densidad de 0,850 a 0,980 g/cm³.

Cuando se realiza la copolimerización de etileno con una α -olefina de 3 a 20 átomos de carbono en presencia del catalizador antes mencionado para la polimerización de olefinas formado a partir del oxicompuerto de organoaluminio (a), al menos dos tipos de los compuestos de metales de transición (b), el soporte y, si es necesario, el compuesto de organoaluminio (c), se puede preparar el copolímero de etileno/ α -olefina de la invención con una alta polimerizabilidad.

Los copolímeros de etileno/ α -olefina según la invención son cada uno un copolímero aleatorio de etileno con una α -olefina de 3 a 20 átomos de carbono. Como ejemplos de la α -olefina de 3 a 20 átomos de carbono utilizables para la copolimerización con etileno, se incluyen propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno y 1-eicoseno.

En cada uno de los copolímeros de etileno/ α -olefina, se desea que las unidades constitutivas derivadas de etileno estén presentes en una cantidad del 50 al 100% en peso, preferiblemente del 55 al 99% en peso, más preferiblemente del 65 al 98% en peso y más preferiblemente del 70 al 96% en peso, y que las unidades constitutivas derivadas de una α -olefina de 3 a 20 átomos de carbono estén presentes en una cantidad del 0 al 50% en peso, preferiblemente del 1 al 45% en peso, más preferiblemente del 2 al 35% en peso y más preferiblemente del 4 al 30% en peso.

La composición de un copolímero de etileno/ α -olefina es generalmente determinada por análisis del espectro de ¹³C-RMN de una muestra preparada disolviendo homogéneamente aproximadamente 200 mg del copolímero en 1 ml de hexaclorobutadieno en un tubo de muestras que tiene un diámetro de 10 mm en condiciones de una temperatura de medición de 120°C, una frecuencia de medición de 25,05 MHz, una amplitud de espectro de 1.500 Hz, un período de repetición de pulso de 4,2 s y una amplitud de pulso de 6 μ s.

El copolímero de etileno/ α -olefina según la invención tiene las siguientes propiedades (i) a (vi), y de un modo particularmente preferido tiene las siguientes propiedades (i) a (ix).

(i) La densidad (d) es normalmente de 0,850 a 0,980 g/cm³, preferiblemente de 0,880 a 0,960 g/cm³, más preferiblemente de 0,890 a 0,935 g/cm³ y más preferiblemente de 0,905 a 0,930 g/cm³.

La densidad (d) es determinada por medio de un tubo de gradiente de densidad usando una hebra, obtenida en el momento de la medición de la velocidad de flujo en fusión (VFF) a 190°C bajo una carga de 2,16 kg y que se trata calentando a 120°C durante 1 hora y enfriando lentamente hasta la temperatura ambiente a lo largo de 1 hora.

(ii) La velocidad de flujo en fusión (VFF) es normalmente de 0,01 a 200 g/10 min., preferiblemente de 0,05 a 50 g/10 min. y más preferiblemente de 0,1 a 10 g/10 min.

La velocidad de flujo en fusión (VFF) es determinada según ASTM D1238-65T en condiciones de una temperatura de 190°C y una carga de 2,16 kg.

(iii) La tensión en fusión (TF (g)) y la velocidad de flujo en fusión (VFF) satisfacen la relación:

$$TF > 2,2 \times VFF^{-0,84},$$

preferiblemente

$$8,0 \times VFF^{-0,84} > TF > 2,3 \times VFF^{-0,84}$$

más preferiblemente

$$7,5 \times VFF^{-0,84} > TF > 2,5 \times VFF^{-0,84}$$

ES 2 336 638 T3

Un copolímero de etileno/ α -olefina que tenga dichas propiedades muestra una buena moldeabilidad debido a la alta tensión en fusión (TF). La tensión en fusión (TF (g)) es determinada midiendo la tensión dada cuando se estira un copolímero fundido a una velocidad constante. Es decir, se fundió un polímero pulverulento convencionalmente y se peletizó el polímero fundido para obtener una muestra de medición. Se midió entonces la TF de la muestra en condiciones de una temperatura de resina de 190°C, una velocidad de extrusión de 15 mm/min. y una velocidad de recogida de 10 a 20 m/min. usando un aparato de medición de TF (producido por Toyo Seiki Seisakusho K.K.) que tiene un diámetro de boquilla de 2,09 mm ϕ y una longitud de boquilla de 8 mm. Durante la peletización, se añadieron al copolímero de etileno/ α -olefina un 0,05% en peso de fosfato de tri(2,4-di-t-butilfenilo) como antioxidante secundario, un 0,1% en peso de propionato de n-octadecil-3-(4'-hidroxi-3',5'-di-t-butilfenilo) como estabilizador térmico y un 0,05% en peso de estearato de calcio como absorbente del ácido clorhídrico.

(iv) El índice de flujo (IF (1/s)) definido por una velocidad de cizallamiento dada cuando la tensión de cizallamiento de un copolímero fundido a 190°C alcanza $2,4 \times 10^6$ dinas/cm² y la velocidad de flujo en fusión (VFF) satisfacen la relación

$$IF < 150 \times VFF,$$

preferiblemente

$$IF < 140 \times VFF,$$

más preferiblemente

$$IF < 130 \times VFF.$$

El índice de flujo (IF) es determinado extruyendo una resina de un capilar mientras se cambia la velocidad de cizallamiento y se mide la velocidad de cizallamiento dada cuando la tensión de cizallamiento alcanza el valor antes mencionado. En esta medición, se usa la misma muestra que la descrita en la medición de la TF antes mencionada y se mide el IF en condiciones de una temperatura de resina de 190°C y una tensión de cizallamiento de aproximadamente 5×10^9 a 3×10^6 dinas/cm² usando un medidor de propiedad de flujo de tipo capilar producido por Toyo Seiki Seisakusho K.K.

En la medición, se cambia el diámetro de la boquilla (capilar) como sigue dependiendo de la VFF (g/10 min.) de la resina que se ha de medir:

en el caso de $VFF > 20$: 0,5 mm

en el caso de $20 \geq VFF > 3$: 1,0 mm

en el caso de $3 \geq VFF > 0,8$: 2,0 mm, y

en el caso de $0,8 \geq VFF$: 3,0 mm.

(v) La distribución de pesos moleculares (Mp/Mn, Mp: peso molecular medio ponderal, Mn: peso molecular medio numérico) medida por GPC es de 1,5 a 4.

La distribución de pesos moleculares (Mp/Mn) fue medida del modo siguiente usando un dispositivo de medición de GPC-150C producido por Millipore Co.

Se realizó esta medición usando una columna de TSK-GNH-HT con un diámetro de 72 mm y una longitud de 600 mm a una temperatura de columna de 140°C. En esta medición, se introdujeron 500 microlitros de una muestra que tenía una concentración del 0,1% en peso en la columna, en la que se desplazó o-diclorobenceno (de Wako Junyaku Kogyo K.K.) como fase móvil a una velocidad de desplazamiento de 1,0 ml/min. En la fase móvil, había un contenido de un 0,025% en peso de BHT (de Takeda Chemical Industries, Ltd.) como antioxidante. Se usó un refractómetro diferencial como detector. Con respecto al patrón de poliestireno de $M_p < 1.000$ y $M_p > 4 \times 10^6$, se utilizaron los de Toso Co., y con respecto al patrón de poliestireno de $1.000 < M_p < 4 \times 10^6$, se utilizaron los de Pressure Chemical Co.

ES 2 336 638 T3

(vi) $TF/(Mp/Mn)$ e IF/VFF satisfacen la relación

$$TF/(Mp/Mn) > 0,03 \times IF/VFF - 3,0$$

con la condición de que, cuando el valor de $0,03 \times IF/VFF - 3,0$ es menor de 0, se tome como 0, preferiblemente

$$0,03 \times IF/VFF + 1,0 > TF/(Mp/Mn) > 0,03 \times IF/VFF - 2,8$$

con la condición de que, cuando el valor de $0,03 \times IF/VFF - 2,8$ es menor de 0, se tome como 0, más preferiblemente

$$0,03 \times IF/VFF + 0,8 > TF/(Mp/Mn) > 0,03 \times IF/VFF - 2,5$$

con la condición de que, cuando el valor de $0,03 \times IF/VFF - 2,5$ es menor de 0, se tome como 0.

Con el aumento del valor de Mp/Mn , el valor de TF aumenta, de tal forma que se usa el índice $TF/(Mp/Mn)$ para reducir la influencia del valor de Mp/Mn sobre el valor de TF . De igual modo, con el aumento del valor de VFF , aumenta el valor de IF , por lo que se usa el índice de IF/VFF para reducir la influencia del valor de VFF sobre el valor de IF .

(vii) La temperatura (T_m (°C)) a la cual la curva endotérmica del copolímero medida por un calorímetro de barrido diferencial (DSC) muestra el pico máximo y la densidad (d) satisfacen la relación:

$$T_m < 400 \times d - 250,$$

preferiblemente

$$T_m < 450 \times d - 297,$$

más preferiblemente

$$T_m < 500 \times d - 344,$$

de un modo particularmente preferible

$$T_m < 550 \times d - 391.$$

La temperatura (T_m (°C)) a la cual la curva endotérmica de un copolímero de etileno/ α -olefina medida por un calorímetro de barrido diferencial (DSC) muestra el pico máximo es buscada a partir de una curva endotérmica obtenida introduciendo aproximadamente 5 mg de una muestra en una cacerola de aluminio, calentando hasta 200°C a razón de 10°C/min., manteniendo la muestra a 200°C durante 5 minutos, reduciendo la temperatura hasta la temperatura ambiente a razón de 20°C/min. y calentando luego a razón de 10°C/min. Se realiza esta medición usando un aparato de tipo DSC-7 producido por Perkin Elmer Co.

(viii) La fracción de cantidad (W (% en peso)) de un componente soluble en n -decano a 23°C y la densidad (d) satisfacen la relación:

en el caso de $VFF \geq 10$ g/10 min.:

$$W < 80 \times \exp(-100(d-0,88)) + 0,1,$$

preferiblemente

$$W < 60 \times \exp(-100(d-0,88)) + 0,1,$$

ES 2 336 638 T3

más preferiblemente

$$W < 40 \times \exp(-100(d-0,88)) + 0,1,$$

y

en el caso de $VFF > 10$ g/10 min.:

$$W < 80 \times (VFF-9)^{0,26} \times \exp(-100(d-0,88)) + 0,1.$$

La medición de la cantidad de componente soluble en n-decano de un copolímero de etileno/ α -olefina (un polímero que tiene una menor cantidad de componente soluble tiene una distribución de composición más estrecha) es realizada añadiendo aproximadamente 3 g del copolímero a 450 ml de n-decano, disolviendo el copolímero a 145°C, enfriando la solución resultante a 23°C, eliminando la porción insoluble en n-decano por filtración y recuperando la porción soluble en n-decano del filtrado.

Se puede concluir que el copolímero de etileno/ α -olefina que satisface la relación antes mencionada entre la temperatura (T_m) a la cual la curva endotérmica medida por medio de un calorímetro de barrido diferencial (DSC) muestra el pico máximo y la densidad (d), y la relación entre la fracción de cantidad (W) del componente soluble en n-decano y la densidad (d), tiene una estrecha distribución de composición.

(ix) El número de enlaces insaturados existentes en la molécula no es mayor de 0,5 por 1.000 átomos de carbono y es menor de 1 por 1 molécula del polímero.

Se hace la determinación de los enlaces insaturados por medio de un análisis de espectro de ^{13}C -RMN. En detalle, se buscan una intensidad de área de señales dadas por un átomo de carbono que forma un enlace distinto de un doble enlace, a saber, una intensidad de área de señales en el rango de 10 a 50 ppm, y una intensidad de área de señales dadas por un átomo de carbono que forma un doble enlace, a saber, una intensidad de área de señales en el rango de 105 a 150 ppm, a partir de la curva integral, y, a partir de la razón entre ellas, se determina el número de enlaces insaturados.

Los copolímeros de etileno/ α -olefina según la invención pueden contener diversos aditivos si se desea, por ejemplo, un estabilizador frente a la intemperie, un estabilizador térmico, un agente antiestático, un agente antideslizamiento, un agente antibloqueo, un agente antiempañante, un lubricante, un pigmento, un tinte, un agente nucleante, un plastificante, un agente antienviejecimiento, un absorbente de ácido clorhídrico y un antioxidante, siempre que no se estropee el objeto de la invención.

Los copolímeros de etileno según la invención pueden ser procesados por métodos de moldeo convencionales, por ejemplo, moldeo de inflación con refrigeración por aire, moldeo de inflación con refrigeración por aire en dos etapas, moldeo de inflación a alta velocidad, moldeo de película con troquel en T y moldeo de inflación con refrigeración por agua, para obtener películas. Las películas así obtenidas son excelentes en cuanto a transparencia y resistencia mecánica y conservan propiedades inherentes al LLDPE general, tales como propiedades de sellado térmico, propiedades de adhesión por calor, resistencia térmica y resistencia al bloqueo. Además, las películas están libres de pegajosidad superficial, ya que los copolímeros de etileno/ α -olefina tienen una distribución de composición prominentemente estrecha. Más aún, debido a la alta tensión en fusión, los copolímeros de etileno/ α -olefina son buenos en cuanto a estabilidad de las burbujas en la etapa de moldeo por inflación.

Las películas obtenidas a partir de los copolímeros de etileno/ α -olefina de la invención son adecuadas para diversas bolsas para empaquetamiento, tales como bolsas estándar, bolsas de azúcar, bolsas de empaquetamiento para productos oleosos y bolsas de empaquetamiento para productos húmedos, y materiales agrícolas. Las películas pueden ser también usadas como películas de múltiples capas laminándolas sobre diversos sustratos, tales como un sustrato de nylon y un sustrato de poliéster.

Efecto de la invención

El copolímero de etileno/ α -olefina de la presente invención tiene una alta tensión en fusión y una buena moldeabilidad. A partir de dicho copolímero de etileno/ α -olefina, se puede producir una película de alta transparencia y alta resistencia mecánica.

Ejemplo

La presente invención es además descrita a continuación en relación a ejemplos, pero habría que considerar que la presente invención no se limita en modo alguno a esos ejemplos.

En la invención, se evaluaron las propiedades físicas de las películas del modo siguiente.

ES 2 336 638 T3

Enturbiamiento

Se midió el enturbiamiento según ASTM-D-100361.

5 *Brillo*

Se midió el brillo según JIS Z8741.

Impacto de película

10

Se midió el impacto de película mediante un medidor de impacto de película de tipo péndulo producido por Toyo Seiki Seisakusho K.K.

Fuerza de adhesión

15

Se usó como muestra una lámina prensada de un copolímero modificado que tenía un grosor de 100 μm . Se selló la muestra por calor con dos tipos de adherendos, respectivamente, y se midió la adherencia para evaluar la fuerza de adhesión. Un adherendo es una lámina de aluminio que tiene un grosor de 0,5 mm y el otro adherendo es una lámina de nylon-6 que tiene un grosor de 1,0 mm. Se realizó el sellado térmico de la lámina prensada con el adherendo usando un sellador térmico en condiciones de una temperatura de 200°C, una carga de 1 kg/cm² y un período de 60 s. Después del sellado térmico, se cortó la lámina prensada con el adherendo para obtener un espécimen con una anchura de 25 mm y una longitud de 150 mm. Se midió la fuerza de adhesión del espécimen despegando la capa de adherendo en la dirección de 180° contra la capa de polímero modificado a una velocidad de despegado de 200 mm/min.

25 *Ejemplo 1*

Preparación de un catalizador sólido

En un reactor de 400 ml de presión reducible equipado con un agitador, se introdujeron 70 ml de una solución de tolueno que contenía 100 mmol (en términos de átomo de Al) de metilaluminoxano (de Schering Co.). Se añadieron entonces al reactor 100 ml de decano a lo largo de un período de 30 minutos con agitación de la solución a temperatura ambiente, para precipitar metilaluminoxano. A continuación, se elevó la temperatura del sistema a 35°C para eliminar el tolueno a lo largo de 3 horas a presión reducida, para volver a precipitar metilaluminoxano.

Se filtró la suspensión obtenida anteriormente a través de un filtro para eliminar la porción de fase líquida y se volvió a suspender la porción sólida en decano. Se añadieron a la suspensión resultante 5,3 ml de una solución de tolueno que contenía 0,18 mmol de dicloruro de bis(1,3-n-butilmetilciclopentadienil)zirconio y 0,7 ml de una solución de tolueno que contenía 0,02 mmol de dicloruro de bis(1,3-dimetilciclopentadienil)zirconio. A continuación, se agitó el líquido de reacción durante 1 hora a temperatura ambiente y se filtró después para eliminar la porción de fase líquida y preparar un catalizador sólido. En 1 g del catalizador sólido, había un contenido de zirconio de 6,2 mg y un contenido de aluminio de 460 mg.

Polimerización

Se cargó un autoclave inoxidable de 2 litros bien purgado con nitrógeno con 150 g de cloruro de sodio (grado especial, de Wako Junyaku K.K.), seguido de secado a 90°C durante 1 hora a presión reducida. Se introdujo luego en el autoclave un gas mixto consistente en etileno, 1-buteno e hidrógeno (contenido en 1-buteno: 2,6% en moles, contenido en hidrógeno: 0,012% en moles) para recuperar la presión del sistema a la presión atmosférica, y se fijó la temperatura del sistema a 70°C.

50

A continuación, se añadieron al autoclave 0,007 átomos-mg (en términos de átomo de zirconio) del catalizador sólido preparado anteriormente y 0,7 mmol de triisobutilaluminio.

Se introdujo después un gas mixto que tenía la misma composición que la antes descrita en el autoclave para iniciar la polimerización a una presión total de 8 kg/cm²-G. La temperatura del sistema subió inmediatamente a 80°C.

55

Se suministró luego sólo el gas mixto para mantener la presión total a 8 kg/cm²-G y se volvió a llevar a cabo la polimerización a 80°C durante 1,5 horas.

Tras completarse la polimerización, se lavó el producto de reacción con agua para eliminar el cloruro de sodio. Se lavó entonces el resto de polímero con metanol y se secó a 80°C durante la noche a presión reducida. Como resultado, se obtuvo un copolímero de etileno/1-buteno con una VFF, medida a 190°C bajo una carga de 2,16 kg, de 1,8 g/10 min., una densidad de 0,923 g/cm³ y una porción soluble en decano a 23°C del 0,18% en peso en una cantidad de 234 g.

65

Se sometió el copolímero de etileno/1-buteno así obtenido a inflación usando un extrusor de una sola hélice (20 mm ϕ -L/D = 26) equipado con una boquilla de 25 mm ϕ (anchura del labio: 0,7 mm) y un anillo de aire de una sola hendidura en condiciones de una velocidad de flujo de aire de 90 l/min., una velocidad de extrusión de 9 g/min., una

ES 2 336 638 T3

razón de insuflación de 1,8, una velocidad de recogida de 2,4 m/min. y una temperatura de procesado de 200°C, para formar una película con un grosor de 30 μm .

Las propiedades de fusión y otras propiedades del copolímero y las propiedades físicas de la película formada a partir del copolímero están expuestas en la Tabla 1.

Como es evidente por la Tabla 1, se obtuvo una película de inflación excelente en cuanto a moldeabilidad (TF), características ópticas y resistencia a partir del anterior copolímero.

Ejemplo 2

Preparación de un catalizador sólido

Se repitió el procedimiento para la preparación del catalizador sólido del Ejemplo 1, excepto por variar las cantidades de los compuestos de zirconio a las que se dan a continuación, para preparar un catalizador sólido.

Dicloruro de bis(1,3-n-butilmetilciclopentadienil)zirconio: 0,16 mmol

Dicloruro de bis(1,3-dimetilciclopentadienil)zirconio: 0,04 mmol

En 1 g del catalizador sólido, el contenido en zirconio era de 6,1 mg y el contenido en aluminio era de 47 0 mg.

Polimerización

Se repitió el procedimiento de polimerización del Ejemplo 1, excepto por variar la composición del gas mixto consistente en etileno, 1-buteno e hidrógeno a la que se da a continuación.

Contenido en 1-buteno: 2,3% en moles

Contenido en hidrógeno: 0,011% en moles

Como resultado, se obtuvo un copolímero de etileno/1-buteno con una VFF de 1,4 g/10 min., una densidad de 0,925 g/cm³ y una porción soluble en decano a 23°C del 0,19% en peso en una cantidad de 240 g.

Se sometió el copolímero de etileno/1-buteno a inflación del mismo modo que como se ha descrito en el Ejemplo 1, para formar una película con un grosor de 30 μm .

Las propiedades de fusión y otras propiedades del copolímero y las propiedades físicas de la película formada a partir del copolímero están expuestas en la Tabla 1.

Como es evidente por la Tabla 1, se obtuvo una película de inflación excelente en cuanto a moldeabilidad (TF), características ópticas y resistencia a partir del anterior copolímero.

Ejemplo 3

Preparación de un catalizador sólido

Se repitió el procedimiento para la preparación del catalizador sólido del Ejemplo 1, excepto por variar las cantidades de los compuestos de zirconio a las que se dan a continuación, para preparar un catalizador sólido.

Dicloruro de bis(1,3-n-butilmetilciclopentadienil)zirconio: 0,14 mmol

Dicloruro de bis(1,3-dimetilciclopentadienil)zirconio: 0,06 mmol

En 1 g del catalizador sólido, el contenido en zirconio era de 6,2 mg y el contenido en aluminio era de 47 0 mg.

Polimerización

Se repitió el procedimiento de polimerización del Ejemplo 1, excepto por variar la composición del gas mixto consistente en etileno, 1-buteno e hidrógeno a la que se da a continuación.

Contenido en 1-buteno: 2,7% en moles

Contenido en hidrógeno: 0,010% en moles

Como resultado, se obtuvo un copolímero de etileno/1-buteno con una VFF de 1,1 g/10 min., una densidad de 0,922 g/cm³ y una porción soluble en decano a 23°C del 0,19% en peso en una cantidad de 224 g.

ES 2 336 638 T3

Se sometió el copolímero de etileno/1-buteno a inflación del mismo modo que como se ha descrito en el Ejemplo 1, para formar una película con un grosor de 30 μm .

Las propiedades de fusión y otras propiedades del copolímero y las propiedades físicas de la película formada a partir del copolímero están expuestas en la Tabla 1.

Como es evidente por la Tabla 1, se obtuvo una película de inflación excelente en cuanto a moldeabilidad (TF), características ópticas y resistencia a partir del anterior copolímero.

TABLA 1

	Comonómero		Catalizador ^{*1}	VFF	$[\eta]$	Mp/Mn	Densidad
	Tipo	Cantidad % mol	I/II en moles	g/10 min.	dl/g		g/cm ³
Ej. 1	1-buteno	2,8	9/1	1,8	1,84	2,1	0,923
Ej. 2	1-buteno	2,5	8/2	1,4	1,90	2,4	0,925
Ej. 3	1-buteno	2,8	7/3	1,1	1,97	2,8	0,922

*1: Compuesto de zirconio en el componente catalizador.

I: Dicloruro de bis(1,3-n-butilmetilciclopentadienil)zirconio.

II: Dicloruro de bis(1,3-dimetilciclopentadienil)zirconio.

TABLA 1 (continuación)

	Porción soluble en n- decano % peso	Tm °C	TF g	*2	IF s ⁻¹	*3	TF (Mp/Mn)	*4
Ej. 1	0,18	111,2	2,4	1,3	102	270	1,14	0
Ej. 2	0,19	111,4	3,1	1,7	138	210	1,29	0
Ej. 3	0,19	111,0	4,7	2,0	105	165	1,68	0

*2: Valor de $2,2 \times \text{VFF}^{-0,84}$.

*3: Valor de $150 \times \text{VFF}$.

*4: Valor de $0,03 \times \text{IF} / \text{VFF} - 3,0$ (en el caso de menos de 0, el valor es tomado como 0).

ES 2 336 638 T3

TABLA 1 (continuación)

	Propiedades físicas de la película			
	Enturbiamiento %	Brillo %	Resistencia al impacto kg·cm/cm	Moldeabilidad *5
Ej. 1	4,1	105	1.870	BB
El. 2	4,5	84	1.780	AA
Ej. 3	6,4	57	1.990	AA

*5: Moldeabilidad

AA: $TF \geq 3$ g.

BB: $3 \text{ g} > TF \geq 2$ g.

CC: $2 \text{ g} > TF$.

Ejemplo 4

Se suspendieron 5,0 kg de sílice que había sido secada a 250°C durante 10 horas en 80 litros de tolueno y se enfrió la suspensión resultante hasta 0°C. Se añadieron después a la suspensión gota a gota 28,7 litros de una solución en tolueno de metilaluminoxano (Al: 1,33 mol/l) a lo largo de un período de 1 hora. Durante la adición, se mantuvo la temperatura del sistema a 0°C. Se llevó a cabo la reacción sucesivamente a 0°C durante 30 minutos. Luego, se elevó la temperatura del sistema a 95°C a lo largo de un período de 1,5 horas y se llevó a cabo la reacción a la misma temperatura durante 20 horas. Después de esto, se redujo la temperatura del sistema a 60°C y se eliminó el líquido sobrenadante por decantación.

Se lavó la porción sólida obtenida anteriormente dos veces con tolueno y se suspendió luego de nuevo en 80 litros de tolueno. Se añadieron al sistema de reacción gota a gota 7,4 litros de una solución en tolueno de dicloruro de bis (1,3-n-butilmetilciclopentadienil)zirconio (Zr: 34,0 mmol/l) y 1,0 litro de una solución en tolueno de dicloruro de bis (1,3-dimetilciclopentadienil)-zirconio (Zr: 28,1 mmol/l) a 80°C a lo largo de un período de 30 minutos, para seguir llevando a cabo la reacción a 80°C durante 2 horas. Se eliminó entonces el líquido sobrenadante y se lavó el residuo dos veces con hexano, para obtener un catalizador sólido que contenía zirconio en una cantidad de 3,6 mg por 1 g del catalizador sólido.

Polimerización

Se cargó un autoclave inoxidable de 2 litros bien purgado con nitrógeno con 150 g de cloruro de sodio (grado especial, de Wako Junyaku K.K.), seguido de secado a 90°C durante 1 hora a presión reducida. Se introdujo entonces en el autoclave un gas mixto que consistía en etileno, 1-buteno e hidrógeno (contenido en 1-buteno: 2,6% en moles, contenido en hidrógeno: 0,012% en moles), para recuperar la presión del sistema a la presión atmosférica, y se fijó la temperatura del sistema a 70°C.

A continuación, se añadieron al autoclave 0,007 átomos-mg (en términos de átomo de zirconio) del catalizador sólido antes preparado y 0,7 mmol de triisobutilaluminio.

Después, se introdujo un gas mixto que tenía la misma composición que la descrita anteriormente en el autoclave para iniciar la polimerización a una presión total de 8 kg/cm²-G. La temperatura del sistema subió inmediatamente a 80°C.

Se suministró entonces sólo el gas mixto para mantener la presión total en 8 kg/cm²-G y se continuó con la polimerización a 80°C durante 1,5 horas.

Tras completarse la polimerización, se lavó el producto de reacción con agua para eliminar el cloruro de sodio. Se lavó entonces el resto de polímero con metanol y se secó a 80°C durante la noche a presión reducida. Como resultado, se obtuvo un copolímero de etileno/1-buteno con una VFF, medida a 190°C bajo una carga de 2,16 kg, de 1,9 g/10 min., una densidad de 0,921 g/cm³ y una porción soluble en decano a 23°C del 0,21% en peso en una cantidad de 276 g.

ES 2 336 638 T3

Se sometió el copolímero de etileno/1-buteno a inflación del mismo modo que como se ha descrito en el Ejemplo 1, para formar una película con un grosor de 30 μm .

Las propiedades de fusión y otras propiedades del copolímero y las propiedades físicas de la película formada a partir del copolímero están expuestas en la Tabla 2.

Como resulta evidente por la Tabla 2, se obtuvo una película de inflación excelente en cuanto a moldeabilidad (TF), características ópticas y resistencia a partir del copolímero.

10 Ejemplo 5

Preparación de un catalizador sólido

Se repitió el procedimiento para preparar el soporte sólido del Ejemplo 4, excepto por variar las cantidades de los compuestos de zirconio a las que se dan a continuación, para preparar un catalizador sólido.

Dicloruro de bis(1,3-n-butilmetilciclopentadienil)zirconio: 0,22 moles

20 Dicloruro de bis(1,3-dimetilciclopentadienil)zirconio: 0,056 moles

En 1 g del catalizador sólido, el contenido en zirconio era de 3,5 mg.

Polimerización

25 Se repitió el procedimiento de polimerización del Ejemplo 4, excepto por variar la composición del gas mixto consistente en etileno, 1-buteno e hidrógeno a la que se da a continuación.

Contenido en 1-buteno: 2,4% en moles

30 Contenido en hidrógeno: 0,011% en moles

Como resultado, se obtuvo un copolímero de etileno/1-buteno con una VFF de 1,7 g/10 min., una densidad de 0,924 g/cm³ y una porción soluble en decano a 23°C del 0,17% en peso en una cantidad de 270 g.

35 Se sometió el copolímero de etileno/1-buteno a inflación del mismo modo que como se ha descrito en el Ejemplo 1, para formar una película con un grosor de 30 μm .

40 Las propiedades de fusión y otras propiedades del copolímero y las propiedades físicas de la película formada a partir del copolímero están expuestas en la Tabla 2.

Como resulta evidente por la Tabla 2, se obtuvo una película de inflación excelente en cuanto a moldeabilidad (TF), características ópticas y resistencia a partir del anterior copolímero.

45 Ejemplo 6

Preparación de un catalizador sólido

Se repitió el procedimiento para la preparación del catalizador sólido del Ejemplo 4, excepto por variar las cantidades de los compuestos de zirconio a las que se dan a continuación, para preparar un catalizador sólido.

50 Dicloruro de bis(1,3-n-butilmetilciclopentadienil)zirconio: 0,20 moles.

Dicloruro de bis(1,3-dimetilciclopentadienil)zirconio: 0,084 moles.

55 En 1 g del catalizador sólido, el contenido en zirconio era de 3,4 mg.

Polimerización

60 Se repitió el procedimiento de polimerización del Ejemplo 4, excepto por variar la composición del gas mixto consistente en etileno, 1-buteno e hidrógeno a la dada a continuación.

Contenido en 1-buteno: 2,5% en moles

65 Contenido en hidrógeno: 0,011% en moles

Como resultado, se obtuvo un copolímero de etileno/1-buteno con una VFF de 1,2 g/10 min., una densidad de 0,923 g/cm³ y una porción soluble en decano a 23°C del 0,19% en peso en una cantidad de 265 g.

ES 2 336 638 T3

Se sometió el copolímero de etileno/1-buteno a inflación del mismo modo que como se describe en el Ejemplo 1, para formar una película con un grosor de 30 μm .

Las propiedades de fusión y otras propiedades del copolímero y las propiedades físicas de la película formada a partir del copolímero están expuestas en la Tabla 2.

Como resulta evidente por la Tabla 2, se obtuvo una película de inflación excelente en cuanto a moldeabilidad (TF), características ópticas y resistencia a partir del anterior copolímero.

TABLA 2

	Comonómero		Catalizador ^{*1}	VFF	$[\eta]$	Mp/Mn	Densidad
	Tipo	Cantidad % mol	I/II en moles	g/10 min.	dl/g		g/cm ³
Ej. 4	1- buteno	2,8	9/1	1,9	1,81	2,1	0,921
Ej. 5	1- buteno	2,5	8/2	1,7	1,86	2,4	0,924
Ej. 6	1- buteno	2,8	7/3	1,2	1,95	2,8	0,923

*1: Compuesto de zirconio en el componente catalizador.

I: Dicloruro de bis(1,3-n-butilmetilciclopentadienil)zirconio.

II: Dicloruro de bis(1,3-dimetilciclopentadienil)zirconio.

TABLA 2 (continuación)

	Porción soluble en n- decano % peso	Tm °C	TF g	*2	IF s ⁻¹	*3	TF (Mp/Mn)	*4
Ej. 4	0,21	109,8	2,2	1,3	115	285	1,05	0
Ej. 5	0,17	111,3	3,3	1,4	143	255	1,38	0
Ej. 6	0,19	111,2	4,6	1,9	111	180	1,64	0

*2: Valor de $2,2 \times \text{VFF}^{-0,84}$.

*3: Valor de $150 \times \text{VFF}$.

*4: Valor de $0,03 \times \text{IF} / \text{VFF} - 3,0$ (en el caso de menos de 0, el valor es tomado como 0).

ES 2 336 638 T3

TABLA 2 (continuación)

	Propiedades físicas de la película			
	Enturbiamiento %	Brillo %	Resistencia al impacto kg·cm/cm	Moldeabilidad *5
Ej. 4	3,9	106	1,910	BB
El. 5	4,4	83	1.760	AA
Ej. 6	6,6	52	1.910	AA

*5: Moldeabilidad

AA: $TF \geq 3$ g.

BB: $3 \text{ g} > TF \geq 2$ g.

CC: $2 \text{ g} > TF$.

Ejemplo 7

Preparación de un catalizador prepolimerizado

A 85 litros de hexano que contenía 1,76 moles de triisobutilaluminio se añadieron 0,85 kg del catalizador sólido obtenido en el Ejemplo 4 y 255 g de 1-hexano. Se sometió la mezcla resultante a prepolimerización con etileno a 35°C durante 12 horas para obtener un catalizador prepolimerizado en el que el polietileno estaba prepolimerizado en una cantidad de 10 g por 1 g del catalizador sólido. Este polímero de etileno tenía una viscosidad intrínseca $[\eta]$ de 1,74 dl/g.

Polimerización

Se cargó un autoclave inoxidable de 2 litros bien purgado con nitrógeno con 150 g de cloruro de sodio (grado especial, de Wako Junyaku K.K.), seguido de secado a 90°C durante 1 hora a presión reducida. Se introdujo entonces en el autoclave un gas mixto consistente en etileno, 1-buteno e hidrógeno (contenido en 1-buteno: 3,0% en moles, contenido en hidrógeno: 0,012% en moles) para recuperar la presión del sistema a la presión atmosférica y se fijó la temperatura del sistema a 70°C.

A continuación, se añadieron al autoclave 0,007 átomos-mg (en términos de átomo de zirconio) del catalizador prepolimerizado preparado anteriormente y 0,7 mmol de triisobutilaluminio.

Se introdujo después el gas mixto antes mencionado consistente en etileno, 1-buteno e hidrógeno en el autoclave para iniciar la polimerización a una presión total de 8 kg/cm²-G. La temperatura del sistema subió inmediatamente a 80°C.

Se suministró entonces sólo el gas mixto para mantener la presión total a 8 kg/cm²-G y se siguió con la polimerización a 80°C durante 1,5 horas.

Tras completarse la polimerización, se lavó el producto de reacción con agua para eliminar el cloruro de sodio. Se lavó entonces el resto de polímero con metanol y se secó a 80°C durante la noche a presión reducida. Como resultado, se obtuvo un copolímero de etileno/1-buteno con una VFF, medida a 190°C bajo una carga de 2,16 kg, de 2,0 g/10 min., una densidad de 0,922 g/cm³ y una porción soluble en decano a 23°C del 0,20% en peso en una cantidad de 290 g.

Las propiedades de fusión y otras propiedades del copolímero están expuestas en la Tabla 3.

Se sometió el copolímero de etileno/1-buteno a inflación del mismo modo que como se describe en el Ejemplo 1, para formar una película con un grosor de 3,0 μm .

Las propiedades físicas de la película formada a partir del copolímero están expuestas en la Tabla 3.

ES 2 336 638 T3

Como resulta evidente por la Tabla 3, se obtuvo una película de inflación excelente en cuanto a moldeabilidad, características ópticas y resistencia a partir del anterior copolímero.

Ejemplo 8

Preparación de un copolímero de etileno/ α -olefina

Preparación de un componente catalizador

Se repitió el procedimiento para la preparación del catalizador sólido del Ejemplo 4, excepto por variar las cantidades de los compuestos de metales de transición a las que se dan a continuación, para preparar un componente catalizador.

Una solución en tolueno de dicloruro de bis(1,3-n-butil-metilciclopentadienil)zirconio (Zr: 34,0 mmol/l): 6,6 litros.

Una solución en tolueno de dicloruro de bis(1,3-dimetil-ciclopentadienil)zirconio (Zr: 28,1 mmol/l): 2,0 litros.

Preparación de un catalizador prepolimerizado

Se repitió el procedimiento para la preparación del catalizador prepolimerizado del Ejemplo 7, excepto por la utilización del componente catalizador sólido preparado anteriormente, para obtener un catalizador prepolimerizado.

Polimerización

Se repitió el procedimiento de polimerización del Ejemplo 7, excepto por la utilización del catalizador prepolimerizado preparado anteriormente y por variar el contenido en comonómeros al indicado en la Tabla 3, para obtener un copolímero de etileno/1-buteno diferente en VFF y densidad con respecto al copolímero del Ejemplo 7.

Las propiedades de fusión y otras propiedades del copolímero están expuestas en la Tabla 3.

Se sometió el copolímero de etileno/1-buteno a inflación del mismo modo que como se ha descrito en el Ejemplo 1 para formar una película con un grosor de 30 μm .

Las propiedades físicas de la película formada a partir del copolímero están expuestas en la Tabla 3.

Como resulta evidente por la Tabla 3, se obtuvo una película de inflación excelente en cuanto a moldeabilidad, características ópticas y resistencia a partir del anterior copolímero.

Ejemplo 9

Preparación de un copolímero de etileno/ α -olefina

Preparación de un componente catalizador

Se repitió el procedimiento para la preparación del catalizador sólido del Ejemplo 4, excepto por variar las cantidades de los compuestos de metales de transición a las que se dan a continuación, para preparar un componente catalizador.

Una solución en tolueno de dicloruro de bis(1,3-n-butil-metilciclopentadienil)zirconio (Zr: 34,0 mmol/l): 5,6 litros.

Una solución en tolueno de dicloruro de bis(1,3-dimetil-ciclopentadienil)zirconio (Zr: 28,1 mmol/l): 2,9 litros.

Preparación de un catalizador prepolimerizado

Se repitió el procedimiento para la preparación del catalizador prepolimerizado del Ejemplo 7, excepto por la utilización del componente catalizador sólido preparado anteriormente, para obtener un catalizador prepolimerizado.

Polimerización

Se repitió el procedimiento de polimerización del Ejemplo 7, excepto por la utilización del catalizador prepolimerizado preparado anteriormente y por variar el contenido en comonómeros al indicado en la Tabla 3, para obtener un copolímero de etileno/1-buteno diferente en VFF y densidad con respecto al copolímero del Ejemplo 7.

Las propiedades de fusión y otras propiedades del copolímero están expuestas en la Tabla 3.

Se sometió el copolímero de etileno/1-buteno a inflación del mismo modo que como se ha descrito en el Ejemplo 1, para formar una película con un grosor de 30 μm .

ES 2 336 638 T3

Las propiedades físicas de la película formada a partir del copolímero están expuestas en la Tabla 3.

Como resulta evidente por la Tabla 3, se obtuvo una película de inflación excelente en cuanto a moldeabilidad, características ópticas y resistencia a partir del anterior copolímero.

Ejemplo 10

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 8, excepto por la utilización de 1-hexeno como comonómero en lugar de 1-buteno, para obtener un copolímero de etileno/1-hexeno.

Las propiedades de fusión y otras propiedades del copolímero están expuestas en la Tabla 3.

Se sometió el copolímero de etileno/1-hexeno a inflación del mismo modo que como se ha descrito en el Ejemplo 1, para formar una película con un grosor de 30 μm .

Las propiedades físicas de la película formada a partir del copolímero están expuestas en la Tabla 3.

Como resulta evidente por la Tabla 3, se obtuvo una película de inflación excelente en cuanto a moldeabilidad, características ópticas y resistencia a partir del anterior copolímero.

Ejemplo comparativo 1

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 7, excepto por la utilización de dicloruro de bis(1,3-n-butilmetilciclopentadienil)zirconio únicamente como componente catalizador de compuesto de metal de transición y por variar el contenido en comonómeros al que se indica en la Tabla 3, para preparar un copolímero de etileno/1-buteno.

Las propiedades de fusión y otras propiedades del copolímero están expuestas en la Tabla 3.

Se sometió el copolímero de etileno/1-buteno a inflación del mismo modo que como se ha descrito en el Ejemplo 1, para formar una película con un grosor de 30 μm .

Las propiedades físicas de la película formada a partir del copolímero están expuestas en la Tabla 3.

Ejemplo comparativo 2

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 7, excepto por la utilización de dicloruro de bis(1,3-dimetilciclopentadienil)zirconio únicamente como componente catalizador de compuesto de metal de transición y por variar el contenido en comonómeros al indicado en la Tabla 3, para preparar un copolímero de etileno/1-buteno.

Las propiedades de fusión y otras propiedades del copolímero están expuestas en la Tabla 3.

Se sometió el copolímero de etileno/1-buteno a inflación del mismo modo que como se ha descrito en el Ejemplo 1, para formar una película con un grosor de 30 μm .

Las propiedades físicas de la película formada a partir del copolímero están expuestas en la Tabla 3.

Ejemplo comparativo 3

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 7, excepto por la utilización de dicloruro de bis(1,3-dimetilciclopentadienil)zirconio únicamente como componente catalizador de compuesto de metal de transición y por variar el contenido en comonómeros al indicado en la Tabla 3, para preparar un copolímero de etileno/1-buteno.

Las propiedades de fusión y otras propiedades del copolímero están expuestas en la Tabla 3.

Se sometió el copolímero de etileno/1-buteno a inflación del mismo modo que como se ha descrito en el Ejemplo 1, para formar una película con un grosor de 30 μm .

Las propiedades físicas de la película formada a partir del copolímero están expuestas en la Tabla 3.

Ejemplo comparativo 4

Se repitió el procedimiento del Ejemplo comparativo 3, excepto por la utilización de 1-hexeno como comonómero en lugar de 1-buteno, para obtener un copolímero de etileno/1-hexeno.

Las propiedades de fusión y otras propiedades del copolímero están expuestas en la Tabla 3.

Se sometió el copolímero de etileno/1-hexeno a inflación del mismo modo que como se ha descrito en el Ejemplo 1, para formar una película con un grosor de 30 μm .

ES 2 336 638 T3

Las propiedades físicas de la película formada a partir del copolímero están expuestas en la Tabla 3.

Como resulta evidente por la comparación entre el copolímero obtenido en el Ejemplo 7 y el copolímero obtenido en el Ejemplo comparativo 1, el copolímero del Ejemplo 7 es superior al copolímero del Ejemplo comparativo 1 en moldeabilidad (TF), aunque la VFF del copolímero del Ejemplo 7 es superior a la del copolímero del Ejemplo comparativo 1.

Además, cuando se comparan entre sí el copolímero obtenido en el Ejemplo 8 y el copolímero obtenido en el Ejemplo comparativo 2, teniendo ambos la misma VFF, el copolímero del Ejemplo 8 es superior al copolímero del Ejemplo comparativo 2 en moldeabilidad (TF). De igual modo, cuando se comparan entre sí el copolímero obtenido en el Ejemplo 9 y el copolímero obtenido en el Ejemplo comparativo 3, ambos casi con la misma VFF, el copolímero del Ejemplo 9 es superior al copolímero del Ejemplo comparativo 3 en moldeabilidad (TF).

La Fig. 4 muestra la relación entre la VFF y la TF del copolímero de etileno/ α -olefina de la presente invención y la relación entre la VFF y la TF de un copolímero convencional de etileno/ α -olefina.

Cuando se compara la película formada a partir del copolímero obtenido en el Ejemplo 8 en cuanto a enturbiamiento con las películas formadas a partir de los copolímeros obtenidos en los Ejemplos comparativos 1, 2 y 3, siendo todos estos copolímeros casi iguales entre sí en cuanto a VFF y densidad, la película del Ejemplo 8 es superior a las otras películas en transparencia.

Además, cuando se compara la película formada a partir del copolímero obtenido en el Ejemplo 10 en cuanto a enturbiamiento con la película obtenida en el Ejemplo comparativo 4, siendo ambos copolímeros casi iguales entre sí en cuanto a VFF, la película del Ejemplo 10 es superior a la película del Ejemplo comparativo 4 en transparencia, aunque el copolímero del Ejemplo 10 tiene una densidad algo superior a la del copolímero del Ejemplo comparativo 4.

En los catalizadores usados en los Ejemplos 7 a 10, estaban contenidos tanto el componente catalizador de compuesto de metal de transición contenido en el componente catalizador usado en el Ejemplo comparativo 1 como el componente catalizador de compuesto de metal de transición contenido en el componente catalizador usado en los Ejemplos comparativos 2 a 4. Como resulta evidente de este hecho, el copolímero de etileno/ α -olefina preparado usando ambos componentes catalizadores de compuesto de metal de transición tenía una mejor moldeabilidad (TF) y una mejor transparencia de una película de inflación formada a partir del mismo que el copolímero preparado usando cada componente catalizador de compuesto de metal de transición de forma aislada.

(Tabla pasa a página siguiente)

ES 2 336 638 T3

TABLA 3

	Comonómero		Catalizador ^{*1}	VFF g/10 min.	[η] dl/g	Mp/Mn	Densidad g/cm ³
	Tipo	Cantidad % mol	I/II en moles				
Ej. 7	1- buteno	3,0	9/1	2,0	1,79	2,1	0,922
Ej. 8	1- buteno	2,5	8/2	1,6	1,88	2,4	0,925
Ej. 9	1- buteno	2,8	7/3	1,2	1,95	2,8	0,922
Ej. 10	1- hexeno	2,9	8/2	2,1	1,64	2,6	0,923
Ej. comp. 1	1- buteno	2,4	10/0	1,1	2,07	2,0	0,925
Ej. comp. 2	1- buteno	2,5	0/10	1,6	1,49	2,8	0,925
Ej. comp. 3	1- buteno	2,4	0/10	1,1	1,58	2,7	0,926
Ej. comp. 4	1- hexeno	3,0	0/10	2,0	1,44	2,9	0,920

*1: Componente catalizador de compuesto de metal de transición.

I: Dicloruro de bis(1,3-n-butilmetilciclopentadienil)zirconio.

II: Dicloruro de bis(1,3-dimetilciclopentadienil)zirconio.

ES 2 336 638 T3

TABLA 3 (continuación)

	Porción soluble en n- decano % peso	Tm °C	TF g	*2	IF s ⁻¹	*3	TF (Mp/Mn)	*4
Ej. 7	0,20	111,0	2,1	1,2	123	300	1,00	0
Ej. 8	–	111,4	3,5	1,5	84	240	1,46	0
Ej. 9	–	111,1	4,5	1,9	94	180	1,61	0
Ej. 10	–	114,5	2,1	1,2	212	315	0,81	0,03
Ej. comp. 1	–	111,4	1,4	2,0	62	165	0,70	0
Ej. comp. 2	–	111,4	2,3	1,5	300	240	0,82	2,63
Ej. comp. 3	0,57	111,5	3,5	2,0	190	165	1,30	2,18
Ej. comp. 4	0,47	112,2	1,8	1,2	290	300	0,62	1,35

*2: Valor de $2,2 \times VVF^{-0,84}$.

*3: Valor de $150 \times VVF$.

*4: Valor de $0,03 \times IF/VVF - 3,0$ (en el caso de menos de 0, el valor es tomado como 0).

ES 2 336 638 T3

TABLA 3 (continuación)

	Propiedades físicas de la película			
	Enturbiamiento %	Brillo %	Resistencia al impacto kg·cm/cm	Moldeabilidad *5
Ej. 7	4,2	105	1.850	BB
El. 8	4,6	82	1.720	AA
Ej. 9	6,5	55	1.940	AA
Ej. 10	5,6	88	2.270	BB
Ej. comp. 1	12,4	37	1.840	CC
Ej. comp. 2	7,0	66	1.620	BB
Ej. comp. 3	7,2	63	1.720	AA
Ej. comp. 4	9,5	49	3.540	CC

*5: Moldeabilidad

AA: TF $\geq$ 3 g.

BB: 3 g > TF $\geq$ 2 g.

CC: 2 g > TF.

Ejemplo de preparación 1

Polimerización

En un polimerizador de fase gaseosa de lecho fluidizado de tipo continuo, se copolimerizó etileno con 1-hexeno a una presión total de 20 kg/cm²-G y una temperatura de polimerización de 80°C. Se alimentó el polimerizador a continuación con el catalizador prepolimerizado preparado en el Ejemplo 7 a una velocidad de alimentación de 0,18 mmol/h en términos de átomo de zirconio y con triisobutilaluminio a una velocidad de alimentación de 10 mmol/h, mientras se alimentaba continuamente con etileno, 1-hexeno, hidrógeno y nitrógeno para mantener una composición de gas constante (composición de gas: 1-hexeno/etileno = 0,030, hidrógeno/etileno = 5,5×10⁻⁴, concentración de etileno = 25%) durante la polimerización.

Se obtuvo así un copolímero de etileno/1-hexeno (A-1) en una cantidad de 6,0 kg/h. El copolímero tenía una VFF de 2,1 g/10 min. y una densidad de 0,923 g/cm³. Las propiedades físicas del copolímero de etileno/1-hexeno (A-1) están expuestas en la Tabla 4.

ES 2 336 638 T3

TABLA 4

Copolímero	Comonómero	Contenido en comonó- mero % mol	VFF g/10 min.	[η] dl/g	Mp/Mn	Densidad g/cm ³	Porción soluble en decano % peso
A-1	1-hexeno	2,9	2,1	1,64	2,6	0,923	0,26

TABLA 4 (continuación)

Copolímero	Tm °C	TF g	*1	IF s ⁻¹	*2	TF (Mp/Mn)	*3
A-1	114,5	2,1	1,2	212	315	0,81	0,03

*1: valor de $2,2 \times \text{VFF}^{0,84}$.

*2: valor de $150 \times \text{VFF}$.

*3: valor de $0,0 \times \text{IF} / \text{VFF} - 3,0$ (en caso de menos de 0, se toma el valor como 0).

ES 2 336 638 T3

REIVINDICACIONES

1. Un copolímero de etileno/ α -olefina obtenible por copolimerización de etileno con una α -olefina de 3 a 20 átomos de carbono, donde el copolímero de etileno/ α -olefina tiene propiedades tales que:

(i) la densidad es de 0,850 a 0,980 g/cm³,

(ii) la velocidad de flujo en fusión (VFF) a 190°C bajo una carga de 2,16 kg es de 0,01 a 200 g/10 min.,

(iii) la tensión en fusión (TF (g)) medida a una temperatura de resina de 190°C, una velocidad de extrusión de 15 mm/min. y una velocidad de recogida de 10 a 20 m/min. usando un aparato de medición de TF que tiene un diámetro de boquilla de 2,09 mm ϕ y una longitud de boquilla de 8 mm y la velocidad de flujo en fusión (VFF) satisfacen la relación

$$TF > 2,2 \times VFF^{-0,84},$$

y

(iv) el índice de flujo (IF (1/s)), medido a una temperatura de resina de 190°C y una tensión de cizallamiento de aproximadamente 5×10^4 a 3×10^6 dinas/cm² usando un medidor de propiedad de flujo de tipo capilar, definido por la velocidad de cizallamiento dada cuando la tensión de cizallamiento del copolímero fundido a 190°C alcanza $2,4 \times 10^6$ dinas/cm², y la velocidad de flujo en fusión (VFF) satisfacen la relación

$$IF < 150 \times VFF,$$

(v) la distribución de pesos moleculares (Mp/Mn) medida por GPC es de 1,5 a 4, y

(vi) TF/(Mp/Mn) e IF/VFF satisfacen la relación

$$TF/(Mp/Mn) > 0,03 \times IF/VFF - 3,0$$

con la condición de que, cuando el valor de $0,03 \times IF/VFF - 3,0$ es menor de 0, se tome como 0.

2. Una película consistente en un copolímero de etileno/ α -olefina como se reivindica en la reivindicación 1.

3. Una bolsa de empaquetamiento consistente en la película reivindicada en la reivindicación 2.

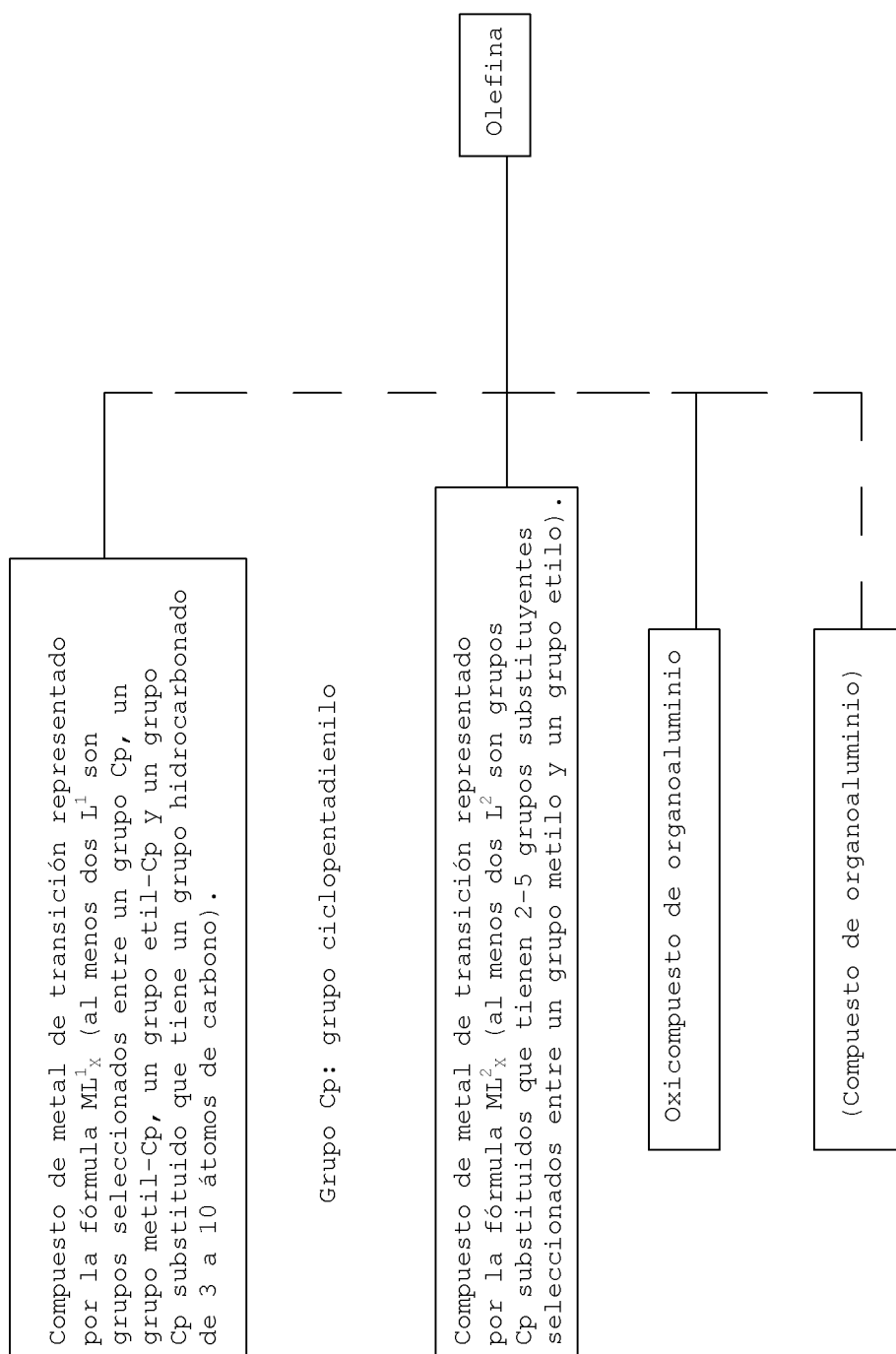
Fig. 1

Fig. 2

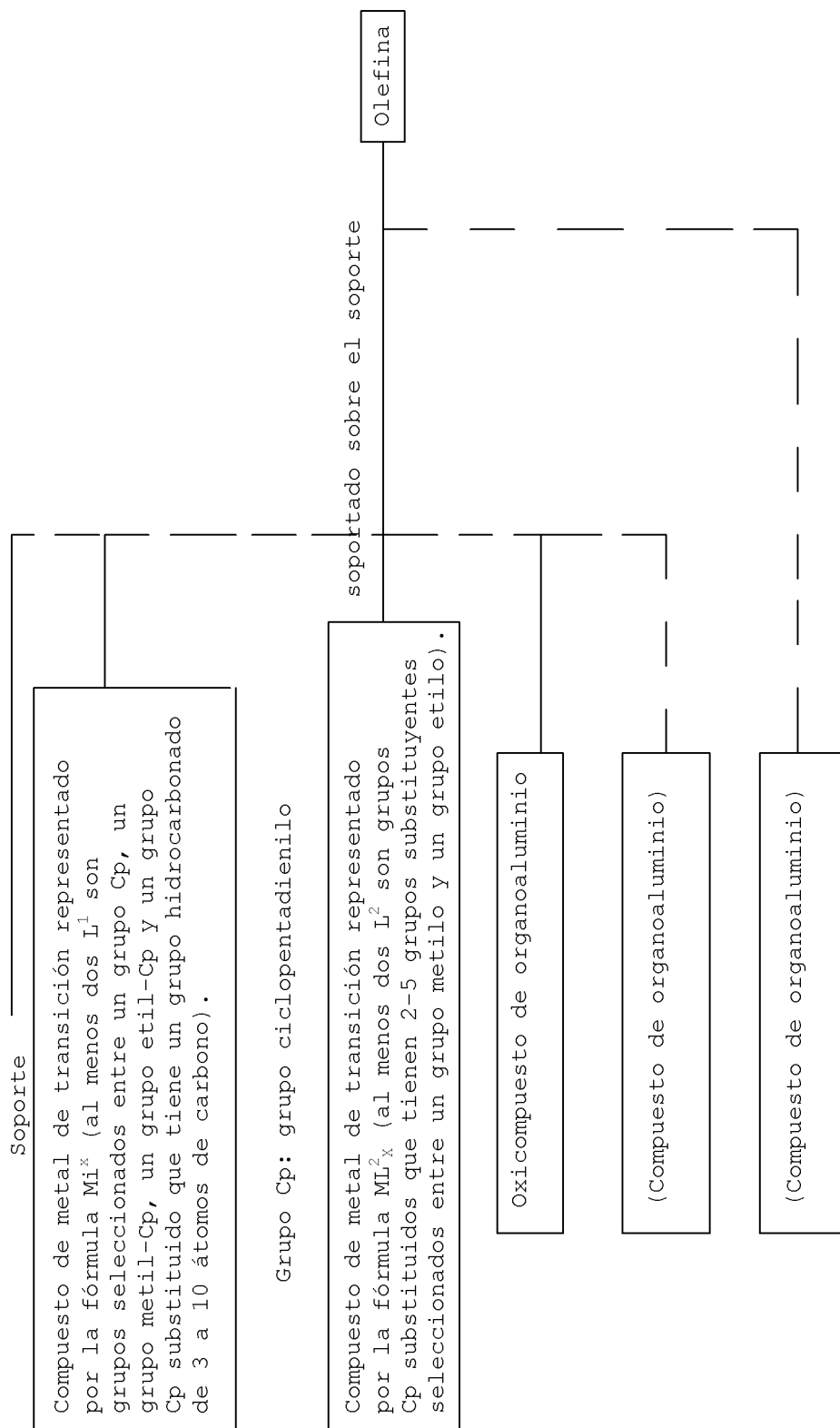


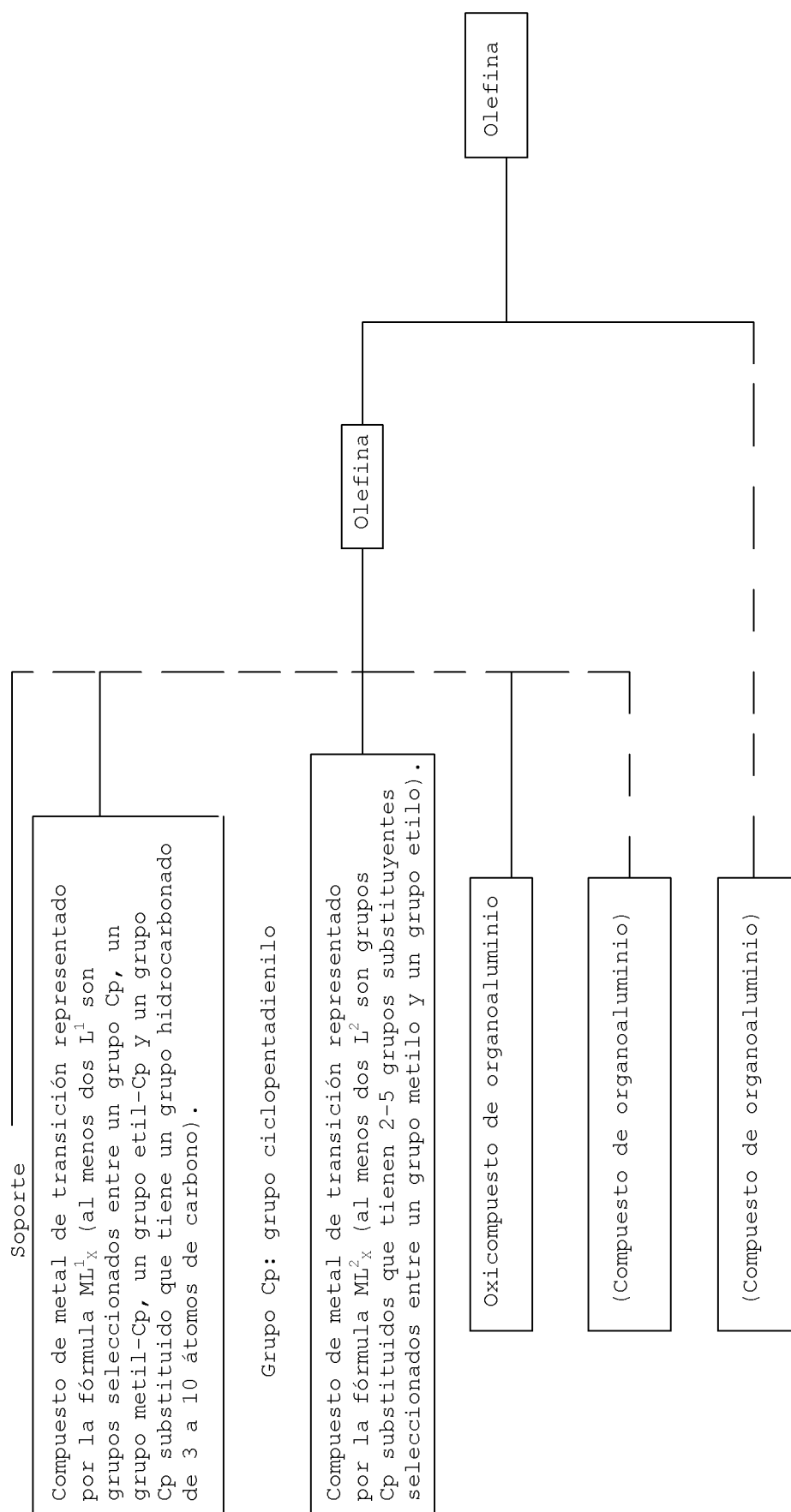
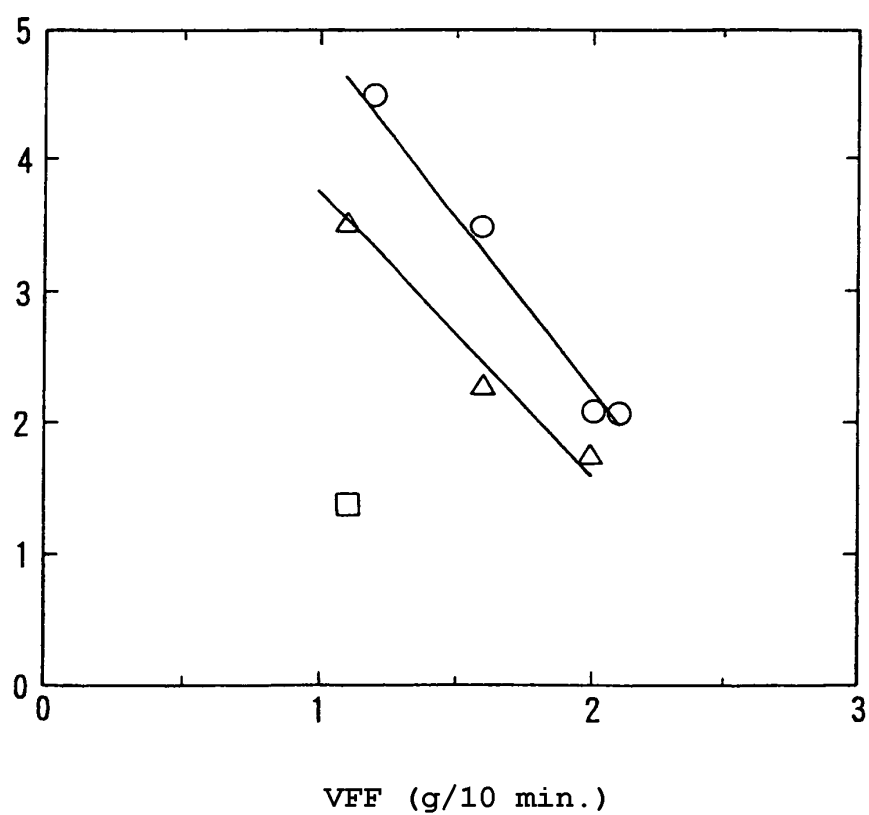
Fig. 3

Fig. 4

Tensión en
fusión (g)



O: Copolímero de la presente invención (Ej. 7~Ej. 10).

□: Copolímero convencional (Ej. comp. 1).

Δ: Copolímero convencional (Ej. comp. 2~Ej. comp. 4).