



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 118 718**

51 Int. Cl.:
C08F 10/00 (2006.01)
C08F 4/64 (2006.01)
C08F 210/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA

T5

96 Número de solicitud europea: **90900353 .5**
96 Fecha de presentación : **21.12.1989**
97 Número de publicación de la solicitud: **0495099**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **22.07.1992**

54 Título: **Copolímeros de olefinas y su producción.**

30 Prioridad: **26.12.1988 JP 0-328731**
26.12.1988 JP 0-328732
26.12.1988 JP 0-328734
24.01.1989 JP 1-114596
21.07.1989 JP 1-189044

45 Fecha de publicación de la mención y de la traducción de patente europea: **01.10.1998**

45 Fecha de la publicación de la mención de la patente europea modificada BOPI: **05.11.2009**

45 Fecha de publicación de la traducción de patente europea modificada: **05.11.2009**

73 Titular/es: **Mitsui Chemicals, Inc.**
5-2, Higashi-Shimbashi 1-chome
Minato-ku, Tokyo, JP

72 Inventor/es: **Tsutsui, Toshiyuki;**
Yoshitsugu, Ken y
Toyota, Akinori

74 Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 118 718 T5

DESCRIPCIÓN

Copolímeros de olefinas y su producción.

5 **Campo de la invención**

Esta invención se refiere a nuevos copolímeros de etileno y a procedimientos para prepararlos y más en particular a nuevos copolímeros de etileno de excelente capacidad de fluencia a pesar de tener una estrecha distribución de pesos moleculares (Mw/Mn) en comparación con los copolímeros de etileno conocidos convencionalmente, y a procedimientos para su preparación.

Se ha visto que cuando se moldean en forma de artículos, tales como películas, los copolímeros de etileno y α -olefinas de 3 a 20 átomos de carbono tienen una excelente resistencia mecánica tal como resistencia a la tracción, resistencia al desgarro o resistencia al impacto y que tienen también una excelente resistencia al calor, resistencia a fisuras por tensiones, características ópticas y propiedades de termo-sellado en comparación con polietilenos convencionales de baja densidad de alta presión, y se conocen como materiales particularmente útiles para la preparación de película para inflar o similares.

En términos generales, los copolímeros de etileno mencionados antes tienen excelentes características tales que cuando los citados copolímeros llegan a una distribución de pesos moleculares más estrecha representada por la relación (Mw/Mn) de peso molecular de media de pesos (Mw) a peso molecular de media de número (Mn), los artículos moldeados obtenidos de ellos, tales como películas, resultan menos adherentes. Sin embargo, cuando se funden estos copolímeros de etileno que tienen una distribución de pesos moleculares estrecha, se encuentran desventajas tales como una capacidad de fluencia representada por la relación (MFR₁₀/MFR₂) de MFR₁₀ bajo carga de 10 kg a MFR₂ bajo carga de 2,16 kg, medida a 190°C, que es pequeña, con el resultado de que se hacen difíciles de moldear.

Por lo tanto, la posible obtención de copolímeros de etileno con un valor de Mw/Mn bajo y una distribución de pesos moleculares estrecha y que tengan además un valor grande de MFR₁₀/MFR₂ y excelente capacidad de fluencia sería de un gran valor comercial.

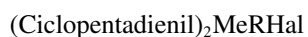
Por otra parte, el polipropileno tiene una amplia aplicación en el campo de los plásticos debido a sus excelentes propiedades físicas. Por ejemplo, el polipropileno se utiliza mucho como material de películas de empaquetado. En las aplicaciones de este tipo, sin embargo, debido a su punto de fusión relativamente alto, el polipropileno se copolimeriza generalmente con etileno o α -olefinas de 4 a 20 átomos de carbono con el fin de mejorar las propiedades de termo-sellado a baja temperatura, y se utiliza en la forma de copolímero de propileno/ α -olefina.

Las películas de empaquetado formadas a partir de estos copolímeros de propileno/ α -olefina conocidos no tienen aún las suficientes propiedades de termo-sellado, aunque son excelentes en cuanto a transparencia y resistencia a rayado en comparación con las obtenidas a partir de polietileno de baja densidad, y por tanto es esperada la posibilidad de obtener copolímeros de propileno/ α -olefina con excelentes propiedades de termo-sellado incluso a temperaturas más bajas.

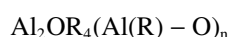
Es muy conocida la posibilidad de mejorar los copolímeros al azar de propileno/ α -olefina antes mencionados en cuanto a propiedades de termo-sellado por aumento de la proporción de etileno o α -olefina de 4 a 20 átomos de carbono respecto a propileno en el copolímero. Sin embargo, si se aumenta la proporción de etileno o α -olefina de 4 a 20 átomos de carbono en la copolimerización, el copolímero de propileno/ α -olefina resultante aumenta en cantidad de componente soluble en disolvente, con lo que el copolímero resultante se hace más pobre en propiedades anti-bloqueo y también en tenacidad.

De estos copolímeros de propileno/ α -olefina al azar, excelentes en propiedades de termo-sellado, propiedades anti-bloqueo y tenacidad, como se han mencionado antes, solo se dispone cuando tienen un bajo punto de fusión a pesar del hecho de que la proporción de α -olefina en el copolímero es pequeña.

Hasta ahora se han utilizado a veces catalizadores de polimerización de olefinas formados generalmente por compuestos de titanio o compuestos de vanadio y compuestos de organoaluminio para preparar copolímeros de etileno. En años recientes, sin embargo, se han propuesto por último catalizadores a base de compuestos de zirconio y aluminóxano como catalizadores de polimerización de Ziegler. La publicación de Patente japonesa L-O-P No. 19309/1983 describe un procedimiento para la polimerización de etileno y una o dos o más α -olefinas de C₃-C₁₂ a una temperatura de -50°C a 200°C en presencia de un catalizador compuesto de un metal de transición que contiene compuesto representado por la siguiente fórmula

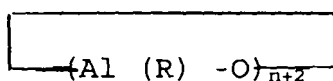


donde R es ciclopentadienilo, alquilo de C₁-C₆ o halógeno, Me es un metal de transición, y Hal es halógeno, y un aluminóxano lineal representado por la siguiente fórmula



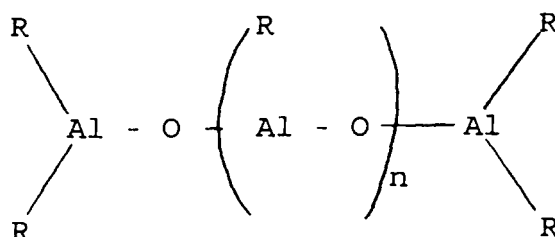
ES 2 118 718 T5

donde R es metilo o etilo, y n es un número de 4-20, o un aluminoxano cíclico representado por la siguiente fórmula

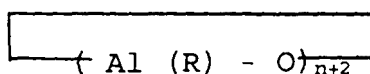


donde R y n son tales como se han definido antes. La publicación citada antes describe que el etileno debe polimerizarse en presencia de pequeñas cantidades, de hasta 10% en peso, de α -olefinas de cadena un poco larga o de mezclas de ellas con el fin de controlar la densidad del polietileno resultante.

La publicación de Patente japonesa L-O-P No. 95292/1984 describe una invención que está relacionada con un procedimiento para preparar un aluminoxano lineal representado por la siguiente fórmula

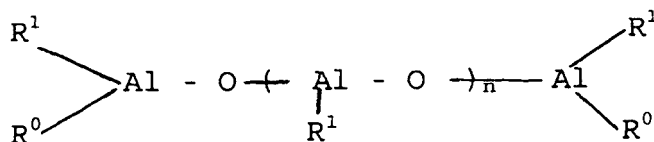


donde n es 2 - 40, y R es alquilo de C₁-C₆, y aluminoxano cíclico representado por la siguiente fórmula



donde n y R son tales como se han definido antes. La publicación antes citada describe que las olefinas se polimerizan en presencia del aluminoxano preparado por el procedimiento de la citada publicación, por ejemplo, metil aluminoxano en mezcla con compuesto bis(ciclopentadienílico) de titanio o zirconio, con lo que se obtienen al menos 25.000.000 gramos de polietileno por 1 gramo de metal de transición por hora.

La publicación de Patente japonesa L-O-P No. 35005/1985 describe un procedimiento para preparar catalizadores de polimerización de olefina, donde se hace reaccionar primero un compuesto de aluminoxano representado por la siguiente fórmula

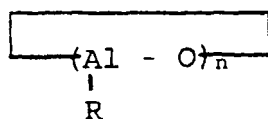


en la que R¹ es alquilo de C₁-C₁₀, y R⁰ es R¹ o representa -O- por unión con él, con un compuesto de magnesio, se clora luego el producto resultante de la reacción, y a continuación se trata con un compuesto de Ti, V, Zr o Cr. La publicación mencionada antes describe que los catalizadores preparados por el procedimiento de la citada publicación son particularmente útiles para la polimerización de mezclas de etileno y α -olefinas de C₃-C₁₂.

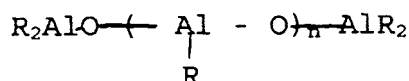
La publicación de Patente japonesa No. 35006/1985 describe una combinación de (a) mono-, di- o tri-ciclopentadienilo de dos o más metales de transición diferentes o derivados de ellos y (b) aluminoxano como sistema de catalizador para preparar polímeros de mezcla de reactor. El Ejemplo 1 de la publicación antes citada describe la obtención de polietileno que tiene un peso molecular de media de número de 15.300, un peso molecular de media de pesos de 36.400 y que contiene 3,4% del componente propileno, por polimerización de etileno con propileno en presencia de una combinación de bis(pentametil-ciclopentadienil)zirconio dimetilo y aluminoxano como catalizador. El Ejemplo 2 de la citada publicación describe la polimerización de etileno con propileno en presencia de una combinación de dicloruro de bis-(pentametilciclo-pentadienil)zirconio, dicloruro de bis(metil-ciclopentadienil)zirconio y

aluminóxano como catalizador, con lo que se obtiene una mezcla de polietileno y copolímero de etileno/propileno, teniendo el citado polietileno un peso molecular de media de número de 2.000, un peso molecular de media de pesos de 8.300 y un contenido de propileno de 7,1% en moles, y que comprende una porción soluble en tolueno que tiene un peso molecular de media de número de 2.200, un peso molecular de media de pesos de 11.900 y un contenido de propileno de 30% en moles y una porción insoluble en tolueno que tiene un peso molecular de media de número de 3.000, un peso molecular de media de pesos de 7.400 y un contenido de propileno de 4,8% en moles. De forma similar, el Ejemplo 3 de la citada publicación describe una mezcla de LLDP y un copolímero de etileno/propileno, comprendiendo el citado LLDPE una porción soluble que tiene una distribución de pesos moleculares (Mw/Mn) de 4,57 y un contenido en propileno de 20,6% y una porción insoluble que tiene una distribución de pesos moleculares de 3,04 y un contenido de propileno de 2,9% en moles.

La publicación de Patente japonesa L-O-P No. 35007/1985 describe un procedimiento para la polimerización de etileno solo o junto con α -olefinas de al menos 3 átomos de carbono en presencia de un sistema catalizador que contiene metaloceno y un aluminóxano cíclico representado por la siguiente fórmula



donde R es alquilo de 1-5 átomos de carbono, y n es un entero de 1 a aproximadamente 20, o un aluminóxano lineal representado por la siguiente fórmula



donde R y n son tales como se han definido antes. Según la citada publicación, los polímeros obtenidos por el procedimiento antes mencionado tienen un peso molecular de media de pesos de aproximadamente 500 a aproximadamente 1.400.000 y una distribución de pesos moleculares de 1,5 - 4,0.

La publicación de Patente japonesa L-O-P No. 35008/1985 describe polietileno o copolímeros de etileno y α -olefinas de C_3 - C_{10} , ambos con una distribución de pesos moleculares amplia, obtenidos empleando un sistema catalizador que contiene al menos dos clases de metalocenos y aluminóxano. Se dice de los citados copolímeros descritos en la publicación antes mencionada que tienen una distribución de pesos moleculares (Mw/Mn) de 2-50.

La publicación de Patente japonesa L-O-P No. 130314/1986 describe polipropileno de elevada isotacticidad obtenido por polimerización de propileno en presencia de un sistema catalizador que comprende un compuesto quelato-zirconio fijado estéricamente y aluminóxano.

J. Am. Chem. Soc., 109, 6544 (1987) describe la formación de un polipropileno isotáctico de elevado peso molecular obtenido por polimerización de propileno en presencia de un sistema catalizador que comprende dicloruro de etilenbis(indenil)hafnio o su hidruro y aluminóxano, teniendo el citado polipropileno isotáctico una estrecha distribución de pesos moleculares (Mw/Mn) de 2,1-2,4.

La publicación de Patente japonesa L-O-P No. 142005/1987 describe un polipropileno de estéreo-bloque que tiene una Mw/Mn de 5,0-14,9 obtenido por polimerización de propileno en presencia de un sistema catalizador que comprende cloruro de tetrametiletilenbis(ciclopentadienil)titanio y aluminóxano. El polipropileno así obtenido es de longitud de cadena isotáctica corta y es un polímero tipo caucho.

Los autores de la presente invención han realizado la presente invención basándose en su hallazgo de que se obtienen copolímeros de etileno con pequeña Mw/Mn y con distribución de pesos moleculares estrecha, así como MFR₁₀/MFR₂ grande y con una excelente capacidad de fluencia, por copolimerización de etileno con α -olefinas de 3-20 átomos de carbono en presencia de catalizadores de polimerización de olefinas que consisten en compuestos de hafnio específicos y oxi-compuestos organoalumínicos.

Según esto, la presente invención está destinada a resolver los problemas asociados con técnicas anteriores tales como los antes mencionados, y un objeto de la invención es proporcionar copolímeros de etileno que tienen una Mw/Mn pequeña y una distribución de pesos moleculares estrecha y, además, que tienen MFR₁₀/MFR₂ grande y una excelente capacidad de fluencia, y procedimientos para su preparación.

Descripción de la invención

La presente invención proporciona un copolímero de etileno que comprende 60 a 96% en moles de unidades estructurales (a) derivadas de etileno y 4 a 40% en moles de unidades estructurales (b) derivadas de una α -olefina de 3 a 20 átomos de carbono, y que tiene

(A) una densidad de 0,85 a 0,92 g/cm³,

(B) una viscosidad intrínseca $[\eta]$ medida en decalina a 135°C de 0,1 a 10 dl/g,

(C) una relación (Mw/Mn) de un peso molecular de media de pesos (Mw) a un peso molecular de media de número (Mn) medido por GPC (cromatografía de permeación de gel) de 1,2 a 3,0, y

(D) una relación (MFR₁₀/MFR₂) de MFR₁₀ bajo una carga de 10 kg a MFR₂ bajo una carga de 2,16 kg, a 190°C, de 8 a 50.

La presente invención proporciona además un procedimiento para preparar un copolímero de etileno, procedimiento que comprende la copolimerización de etileno y una α -olefina de 3 a 20 átomos de carbono en presencia de un catalizador que comprende

[A] un compuesto de hafnio que tiene como ligando un compuesto multidentado en el que al menos dos grupos seleccionados entre grupos indenilo o grupos sustituidos de ellos están unidos entre sí a través de grupos etileno de compuestos de hafnio obtenidos por tratamiento de los compuestos de hafnio antes mencionados con gel de sílice alquilsililada, y

[B] un oxicompuento de organoaluminio.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es una ilustración de un procedimiento para la preparación de los copolímeros de olefina de la presente invención.

Las Figuras 3-5 son ilustraciones escalonadas del método de evaluación de las propiedades de termo-sellado del copolímero de propileno al azar de la presente invención.

El mejor modo de practicar la invención

A continuación se describen con detalle los copolímeros de etileno de la presente invención y los procedimientos para prepararlos.

El procedimiento para la preparación de los copolímeros de etileno de la presente invención se muestra ilustrativamente en la Figura 1.

Los copolímeros de etileno de la invención son copolímeros al azar de etileno y α -olefinas de 3-20 átomos de carbono. Los copolímeros de etileno tienen una densidad de 0,85-0,92 g/cm³, preferiblemente 0,85-0,91 g/cm³ y especialmente 0,85-0,90 g/cm³.

En conexión con esto, se midió la densidad de estos copolímeros de etileno por determinación de densidad de tubo de gradiente utilizando la hebra de copolímero de etileno empleada en la determinación de MFR₂ bajo carga de 2,16 kg a 190°C.

En estos copolímeros de etileno, están presentes unidades estructurales (a) derivadas de etileno en una cantidad de 60-96% en moles, preferiblemente 65-95% en moles y especialmente 70-94% en moles, y unidades estructurales (b) derivadas de α -olefina de 3-20 átomos de carbono en una cantidad de 4-40% en moles, preferiblemente 5-35% en moles y especialmente 6-30% en moles.

La composición del copolímero se determina midiendo el espectro de RMN-¹³C de una muestra obtenida por disolución de aproximadamente 200 mg del copolímero en 1 ml de hexaclorobutadieno en un tubo de ensayo de 10 mm Ø en condiciones de temperatura de medida de 120°C, frecuencia de medida de 25,05 MHz, anchura del espectro de 1500 Hz, tiempo de repetición de impulsos de 4,2 segundos y amplitud de impulso de 6 segundos.

Entre las alfa-olefinas de 3-20 átomos de carbono utilizadas en la presente invención 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, 1-eicoseno, etc.

Los copolímeros de etileno de la presente invención tienen deseablemente una viscosidad intrínseca $[\eta]$ de 0,1-10 dl/g, preferiblemente 0,5-6 dl/g medida en decalina a 135°C.

ES 2 118 718 T5

La distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) tal como se obtiene por cromatografía de permeación de gel (GPC) de los copolímeros de etileno de la invención, es 1,2 - 3,0, preferiblemente 1,4 - 3,0 y especialmente 1,5 - 3,0. Como se deduce de lo anterior, los copolímeros de etileno de la invención tienen una distribución de pesos moleculares estrecha y excelentes propiedades de anti-bloqueo.

En relación con esto, se determinó un valor de (M_w/M_n) obtenido en la invención siguiendo el procedimiento de Takeuchi, "Cromatografía de Permeación de Gel", Maruzen, Tokio.

(1) Utilizando un poliestireno normalizado con un peso molecular conocido (un poliestireno monodispersado producido y vendido por Toyo Soda K.K.), se determina el peso molecular M y el recuento de GPC (cromatografía de permeación de gel) de la muestra para preparar una curva de calibrado de diagrama de correlación del peso molecular M y EV (Volumen de elución). La concentración de la muestra utilizada se mantiene a 0,02% en peso.

(2) Se toma la cromatografía por GPC de la muestra haciendo la medida por cromatografía de permeación de gel (GPC), y se calculan el peso molecular de media de número M_n y el peso molecular de media de pesos M_w , en términos de poliestireno, a partir de la curva de calibración mencionada en el procedimiento anterior (1) para obtener el valor de M_w/M_n . En este caso, las condiciones bajo las que se prepara la muestra y las condiciones bajo las que se mide la GPC son las siguientes:

Preparación de muestra

(a) Se pone la muestra en un matraz Erlenmeyer junto con o-diclorobenceno de manera que las cantidades sean iguales a 0,1% en peso.

(b) Se calienta el matraz Erlenmeyer a 140°C y se agita durante aproximadamente 30 minutos para disolver la muestra en o-diclorobenceno.

(c) La solución se somete a GPC.

Condiciones de medida del GPC

Las medidas se realizaron bajo las siguientes condiciones.

(a) Aparato 150C-ALC/GPC fabricado por Waters Co.,

(b) Columna Tipo GMH fabricada por Toyo Soda K.K.

(c) Cantidad de muestra 400 μ l

(d) Temperatura 140°C

(e) Velocidad de flujo 1 ml/min

En los copolímeros de etileno de la invención, la relación (MFR_{10}/MFR_2) de MFR_{10} a 190°C bajo una carga de 10 kg a MFR_2 a 190°C bajo una carga de 2,16 kg es 8-50, preferiblemente 8,5-45 y especialmente 9-40.

Los copolímeros de etileno que tienen la relación MFR_{10}/MFR_2 dentro del intervalo de 8-50 como se ha mencionado antes son bastante favorables en capacidad de fluencia en el tiempo en que están fundidos.

En contraste con esto, los copolímeros de etileno conocidos antes mencionados que tienen la relación M_w/M_n de 1,2-4 llegan a una relación MFR_{10}/MFR_2 en el intervalo 4-7, de aquí que sean más pobres en capacidad de fluencia en el tiempo en que están fundidos.

Tal como se ha mencionado antes, los copolímeros de etileno de la presente invención tienen excelentes características al poseer una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) pequeña, y los artículos moldeados a partir de ellos son menos adherentes al mismo tiempo que tienen una relación MFR_{10}/MFR_2 grande y capacidad de fluencia excelente cuando se funden.

Los copolímeros de etileno de la invención tal como se han descrito en lo anterior se pueden preparar por copolimerización de etileno con α -olefinas de 3-20 átomos de carbono de manera que los copolímeros resultantes tienen una densidad de 0,85-0,92 g/cm³ en presencia de catalizadores obtenidos a partir de

[A] compuestos de hafnio que tienen compuestos de coordinación multidentados como ligandos en los que al menos dos grupos seleccionados entre grupos de cicloalcadienilo conjugado o grupos sustituidos de los mismos están unidos a través de etileno, o componentes de catalizador de hafnio obtenidos por tratamiento de los compuestos de hafnio antes mencionados con gel de sílice alquilililada, y

[B] oxi-compuestos de organoaluminio.

Los componentes del catalizador [A] utilizados en la invención son compuestos de hafnio que tienen compuestos de coordinación multidentados como ligandos en los que al menos dos grupos seleccionados entre grupos de cicloal-

5

cadienilo conjugado o grupos sustituidos de los mismos, por ejemplo, grupo indenilo, grupo indenilo sustituido y compuestos parcialmente hidratados de ellos se unen entre sí a través de grupos etileno, o compuestos obtenidos por tratamiento de los compuestos de hafnio antes mencionados con gel de sílice alquilsililada.

Entre los compuestos de hafnio antes mencionados se incluyen, por ejemplo, los siguientes compuestos:

10

Etilenbis(indenil)dimetil hafnio,

Etilenbis(indenil)dietil hafnio,

15

Etilenbis(indenil)difenil hafnio,

Monocloruro de etilenbis(indenil)metil hafnio,

Monocloruro de etilenbis(indenil)etil hafnio,

20

Monobromuro de etilenbis(indenil)metil hafnio,

Dicloruro de etilenbis(indenil)hafnio,

25

Dibromuro de etilenbis(indenil)hafnio,

Etilenbis(4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil)dimetil hafnio,

Monocloruro de etilenbis(4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil)metil hafnio

30

Dicloruro de etilenbis(4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil)hafnio,

Dibromuro de etilenbis(4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil)hafnio,

35

Dicloruro de etilenbis(4-metil-1-indenil)hafnio,

Dicloruro de etilenbis(5-metil-1-indenil)hafnio,

Dicloruro de etilenbis(6-metil-1-indenil)hafnio,

40

Dicloruro de etilenbis(7-metil-1-indenil)hafnio,

Dicloruro de etilenbis(5-metoxi-1-indenil)hafnio,

45

Dicloruro de etilenbis(2,3-dimetil-1-indenil)hafnio,

Dicloruro de etilenbis(4,7-dimetil-1-indenil)hafnio,

Dicloruro de etilenbis(4,7-dimetoxi-1-indenil)hafnio.

50

Los compuestos de hafnio antes mencionados pueden contener pequeñas cantidades de zirconio o titanio. En este caso, el contenido de zirconio o titanio es inferior a 1% en peso, preferiblemente menos de 0,7% en peso y especialmente menos de 0,5% en peso.

55

Los componentes de catalizador de hafnio utilizados en la presente invención pueden incluir compuestos obtenidos por tratamiento de los compuestos de hafnio antes mencionados con gel de sílice alquilsililada. Más en particular, los citados componentes de catalizador de hafnio pueden ser soluciones de compuestos de hafnio que se obtienen, por ejemplo, haciendo pasar una solución del compuesto de hafnio antes mencionado en un disolvente orgánico tal como tolueno a través de una columna rellena con gel de sílice alquilsililada, donde el citado compuesto de hafnio se pone

60

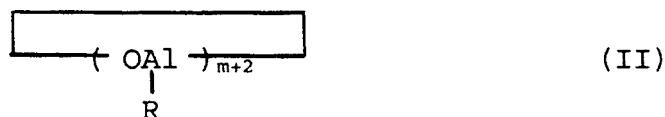
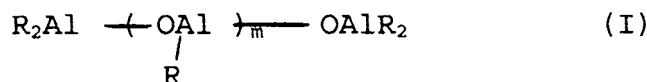
en contacto con el gel de sílice alquilsililado. Los disolventes orgánicos utilizados en ese caso son preferiblemente hidrocarburos aromáticos tales como tolueno, benceno y xileno. El gel de sílice alquilsililado utilizado puede incluir los obtenidos por tratamiento de gel de sílice con dimetil diclorosilano, etil metil diclorosilano, trimetil clorosilano, trimetilbromosilano, divinil diclorosilano, dietil diclorosilano o metilpropil diclorosilano. La concentración de hafnio en la solución de compuesto de hafnio es, normalmente de 1×10^{-5} a 5×10^{-3} mol/l, y la cantidad del gel de sílice alquilsililado utilizado es normalmente de 200-500 g por 1 mmol del compuesto de hafnio. La temperatura a la que la solución de compuesto de hafnio se pone en contacto con el gel de sílice alquilsililado es normalmente de 0-50°C.

65

ES 2 118 718 T5

Cuando los componentes de catalizador de hafnio obtenidos por tratamiento de los compuestos de hafnio antes mencionados con el gel de sílice alquilsilada se utilizan como componentes de catalizador [A], se obtienen copolímeros excelentes en transparencia.

Los componentes de catalizador [B] utilizados en el procedimiento de la presente invención son oxi-compuestos de organoaluminio. Los oxi-compuestos de organoaluminio utilizados como componentes de catalizador se pueden presentar como aluminoxanos solubles en benceno que se representan por las siguientes fórmulas generales (I) y (II):



donde R pueden ser iguales o diferentes y constituyen un grupo hidrocarburo tal como metilo, etilo, propilo o butilo, preferiblemente metilo o etilo y especialmente metilo, y m es un entero de al menos 2, preferiblemente de al menos 5. Los aluminoxanos antes mencionados se pueden preparar, por ejemplo, por los procedimientos de los que se dan ejemplos a continuación.

(1) Un procedimiento que comprende la reacción de una suspensión en un medio hidrocarburo de un compuesto que contiene agua de absorción o una sal que contiene agua de cristalización, por ejemplo, hidrato de cloruro de magnesio, hidrato de sulfato de cobre, hidrato de sulfato de aluminio, hidrato de sulfato de níquel o hidrato de cloruro ferroso, con trialquilaluminio.

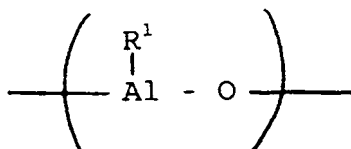
(2) Un procedimiento que comprende la reacción de trialquilaluminio directamente con agua, vapor de agua o hielo en un medio tal como benceno, tolueno, éter etílico y tetrahidrofurano.

Los aluminoxanos como se ha señalado antes pueden contener pequeñas cantidades de componentes organometálicos.

Además, los oxi-compuestos de organoaluminio utilizados en la presente invención pueden ser los insolubles en benceno. Los oxi-compuestos de organoaluminio insolubles en benceno se describen a continuación.

Los oxi-compuestos de organoaluminio insolubles en benceno utilizados en la invención se pueden preparar por (i) reacción de compuestos de organoaluminio con agua o (ii) reacción de soluciones de aluminoxano, por ejemplo, soluciones de los mismos en hidrocarburo, con agua o compuestos que contienen hidrógeno activo.

Los oxi-compuestos organoaluminicos insolubles en benceno se consideran que tienen unidades de alquioxialuminio representadas por la fórmula



en la que R¹ es hidrocarburo de 1 ~ 12 átomos de carbono y el componente de Al soluble en benceno a 60°C está en una cantidad, en términos de átomos de Al, de menos del 10%, preferiblemente menos del 5% y especialmente menos del 2%, siendo por tanto insolubles o apenas solubles en benceno.

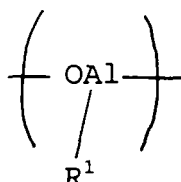
La solubilidad en benceno de los oxi-compuestos organoaluminicos de la presente invención se determina por suspensión del oxi-compuesto de organoaluminio equivalente a 100 átomos mg de Al en 100 ml de benceno, agitación

ES 2 118 718 T5

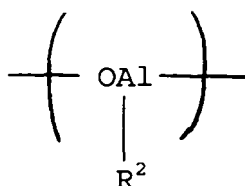
de la suspensión a 60°C durante 6 horas, filtración de la suspensión así tratada a una temperatura elevada a 60°C utilizando filtro de vidrio G-5 provisto de una camisa, lavando 4 veces la porción de sólidos separada sobre el filtro con 50 ml de benceno mantenido a 60°C y midiendo luego la cantidad de átomos de Al (x mmol) presentes en el filtrado total.

En las unidades de alquinoxialuminio mencionadas antes, R¹ es metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, pentilo, hexilo, octilo, decilo, ciclohexilo, ciclooctilo, etc. Entre ellos se prefieren metilo y etilo, en particular metilo.

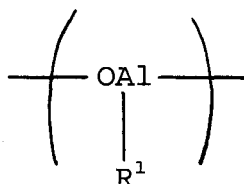
Además de las unidades de alquinoxialuminio de la fórmula



los oxi-compuestos de organoaluminio insolubles en benceno de la invención pueden contener unidades de oxi-aluminio representadas por la fórmula



En las fórmulas antes mencionadas, R¹ es tal como se ha definido antes, R² es hidrocarburo de 1 ~ 12 átomos de carbono, alcóxido de 1 ~ 12 átomos de carbono, arilóxido de 6 ~ 20 átomos de carbono, hidróxido, halógeno o hidrógeno, y R¹ y R² representan grupos diferentes entre sí. En este caso, los oxi-compuestos organoaluminícos insolubles en benceno preferibles son los que contienen unidades de alquinoxialuminio



en la proporción de al menos 30% en moles, preferiblemente al menos 50% en moles y especialmente al menos 70% en moles.

Los compuestos de organoaluminio (i) utilizados para preparar estos oxi-compuestos de organoaluminio insolubles en benceno mencionados antes son los representados por la fórmula R¹_nAlX_{3-n} donde R¹ es hidrocarburo de 1 ~ 12 átomos de carbono, X es halógeno, alcóxido de 1 ~ 12 átomos de carbono, arilóxido de 6 ~ 20 átomos de carbono o hidrógeno, y n es 2 ~ 3.

Estos compuestos de organoaluminio (i) como se ha mencionado antes incluyen trialquilaluminio tal como trimetilaluminio, trietilaluminio, triisopropilaluminio, tri-sec-butilaluminio, tri-terc-butilaluminio, tripentilaluminio, trihexilaluminio, trioctilaluminio, tridecilaluminio, triciclohexilaluminio y triciclooctilaluminio; haluros de dialquilaluminio tales como cloruro de dimetilaluminio, bromuro 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 de organoaluminio, los preferidos son aquellos de la fórmula general antes mencionada en la que R¹ es alquilo y X es cloro, y en particular el preferido es trialquilaluminio.

Además, se puede utilizar también isoprenilaluminio de la fórmula general (i-C₄H₉)_xAl_y(C₅H₁₀)_z donde x, y y z son, cada uno de ellos, un entero positivo, y z ≥ 2x, como el compuesto organoaluminíco (i).

ES 2 118 718 T5

Los compuestos de organoaluminio (i) tales como los descritos antes se pueden utilizar individualmente o en combinación.

Los compuestos que contienen hidrógeno activo (ii) utilizados para preparar los oxi-compuestos de organoaluminio insolubles en benceno de la presente invención incluyen alcoholes tales como alcohol metílico y alcohol etílico, y dioles tales como etilen glicol e hidroquinona.

Cuando se utiliza agua para preparar los oxi-compuestos de organoaluminio insolubles en benceno de la presente invención, se puede utilizar el agua después de disolver o suspender en disolventes hidrocarburo tales como benceno, tolueno y hexano, disolventes éter tales como tetrahidrofurano, y disolventes amina tales como trietilamina, o puede utilizarse en forma de vapor de agua o hielo. Se puede utilizar además, como agua, el agua de cristalización de sal tal como cloruro de magnesio, sulfato de magnesio, sulfato de aluminio, sulfato de cobre, sulfato de níquel, sulfato de hierro y cloruro ferroso, o agua de adsorción adsorbida en compuestos inorgánicos tales como sílice, alúmina e hidróxido de aluminio o polímeros.

Tal como se ha mencionado antes, los oxi-compuestos de organoaluminio insolubles en benceno de la presente invención se pueden preparar por reacción del compuesto de organoaluminio (i) con agua, o por reacción de una solución de aluminóxano, por ejemplo una solución del mismo en hidrocarburo, con agua o el compuesto que contiene hidrógeno activo. Para preparar el oxi-compuesto de organoaluminio insoluble en benceno a partir de compuesto organoaluminico y agua, se pone en contacto el compuesto organoaluminico con agua en un disolvente, por ejemplo, un disolvente hidrocarburo, y en este caso, se añade el agua al sistema de reacción de manera que los átomos de aluminio orgánico disueltos en el sistema de reacción sean menos del 20% basado en el total de átomos de aluminio orgánico. Para obtener los oxi-compuestos de organoaluminio insolubles en benceno según el procedimiento antes mencionado, es deseable poner en contacto el agua con el compuesto organoaluminico en la proporción de 1 ~ 5 moles, preferiblemente 1,5 ~ 3 moles de agua a 1 mol de compuesto organoaluminico.

La reacción antes mencionada para formar los oxi-compuestos de organoaluminio insolubles en benceno se lleva a cabo en disolventes, por ejemplo, disolventes hidrocarburo. Los disolventes utilizados incluyen hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno, xileno, cumeno y cimeno, hidrocarburos alifáticos tales como butano, isobutano, pentano, hexano, octano, decano, dodecano, hexadecano y octadecano, hidrocarburos alicíclicos tales como ciclopentano, ciclooctano, ciclodecano y ciclododecano, disolventes hidrocarburo tales como, por ejemplo, fracciones de petróleo como gasolina, queroseno y gas oil, haluros de los hidrocarburos aromáticos antes mencionados, hidrocarburos alifáticos e hidrocarburos alicíclicos, especialmente cloruros y bromuros de los mismos, y éteres tales como éter etílico y tetrahidrofurano. Entre estos medios hidrocarburo, cuyos ejemplos se han dado antes, los preferidos en particular son hidrocarburos aromáticos.

La concentración en cuanto a átomos de Al del compuesto organoaluminico en el sistema de reacción es deseablemente 1×10^{-3} a 5 átomos gramo/l, preferiblemente 1×10^{-2} a 3 átomos gramo/l, y la concentración del agua en el sistema de reacción, tal como agua de cristalización, es habitualmente 1×10^{-3} a 20 moles/l, preferiblemente 1×10^{-2} a 10 moles/l. En este caso, es deseable que los átomos de aluminio orgánico disueltos en el sistema de reacción sean menos del 20%, preferiblemente menos del 10% y especialmente que estén en el intervalo de 0 a 5% basado en el total de átomos de aluminio orgánico.

El contacto del compuesto organoaluminico con agua se puede llevar a cabo, por ejemplo, por los siguientes procedimientos.

- (1) Un procedimiento en el que se pone en contacto una solución de organoaluminio en hidrocarburo con un disolvente hidrocarburo que contiene agua.
- (2) Un procedimiento en el que se insufla vapor de agua en una solución de organoaluminio en hidrocarburo, con lo que se pone en contacto el organoaluminio con el vapor de agua.
- (3) Un procedimiento en el que se mezcla una solución de organoaluminio en hidrocarburo con una suspensión de hidrocarburo de un compuesto que contiene agua de adsorción o un compuesto que contiene agua de cristalización, poniendo así en contacto el organoaluminio con el agua de adsorción o agua de cristalización.
- (4) Un procedimiento en el que se pone en contacto con hielo una solución de organoaluminio en hidrocarburo.

La reacción antes mencionada del organoaluminio con agua se lleva a cabo normalmente a una temperatura de -100 a 150°C, preferiblemente -50 a 100°C y especialmente -30 a 80°C. El tiempo de reacción, aunque puede variar mucho dependiendo de la temperatura de reacción, está normalmente entre 1 y 200 horas, preferiblemente entre 2 y 100 horas.

En la preparación de los oxi-compuestos de organoaluminio insolubles en benceno a partir de una solución de aluminóxano y agua o un compuesto que contiene hidrógeno activo, el aluminóxano presente en la solución de aluminóxano se pone en contacto con agua o el compuesto que contiene hidrógeno activo.

ES 2 118 718 T5

La solución de aluminóxano es una solución de aluminóxano en un disolvente tal como el utilizado para obtener los oxi-compuestos organoaluminícos insolubles en benceno antes mencionados, preferiblemente hidrocarburos aromáticos tales como benceno y tolueno, y esta solución puede contener otros componentes en tanto que no afecten adversamente la reacción entre el aluminóxano y agua o el compuesto que contiene hidrógeno activo.

La cantidad de agua o compuesto que contiene hidrógeno activo utilizado en la reacción antes mencionada es 0,1 a 5 moles, preferiblemente 0,2 a 3 moles basado en 1 átomo gramo de aluminio presente en la solución de aluminóxano. La concentración en el sistema de reacción de aluminóxano en términos de átomos de aluminio es, normalmente, de 1×10^{-3} a 5 átomos gramo/l, preferiblemente 1×10^{-2} a 3 átomos gramo/l, y la concentración de agua en el sistema de reacción es, habitualmente, de 2×10^{-4} a 5 moles/l, preferiblemente 2×10^{-3} a 3 moles/l.

Tomando como ejemplo la reacción de la solución de aluminóxano con agua, la citada solución de aluminóxano se pone en contacto con agua o el compuesto que contiene hidrógeno activo, por ejemplo, por los siguientes métodos:

- (1) Un método que comprende poner en contacto la solución de aluminóxano con un disolvente hidrocarburo que contiene agua.
- (2) Un método que comprende insuflar vapor de agua a la solución de aluminóxano, poniendo así en contacto el aluminóxano presente en la solución de aluminóxano con el vapor de agua.
- (3) Un método que comprende mezclar la solución de aluminóxano con una solución en hidrocarburo de un compuesto que contiene agua de adsorción o un compuesto que contiene agua de cristalización, poniéndose así en contacto el aluminóxano presente en la solución de aluminóxano con el agua de adsorción o el agua de cristalización.
- (4) Un método que comprende poner en contacto la solución de aluminóxano directamente con agua o hielo.

Los procedimientos antes mencionados se pueden aplicar también al caso en que en lugar de agua se utiliza un compuesto que contiene hidrógeno activo (ii).

La reacción de la solución de aluminóxano con agua o el compuesto que contiene hidrógeno activo como se ha señalado antes se puede llevar a cabo a una temperatura de 50°C a 150°C, preferiblemente 0°C a 120°C y especialmente 20 ~ 100°C. El tiempo de reacción, aunque puede variar ampliamente dependiendo de la temperatura de reacción, es habitualmente 0,5 ~ 300 horas, preferiblemente de aproximadamente 1 ~ 150 horas.

En la preparación de los copolímeros de etileno utilizando los catalizadores de polimerización de olefinas como se ha mencionado antes, la concentración del sistema de polimerización del compuesto de hafnio en términos de átomos de hafnio es normalmente de 10^{-8} a 10^{-2} átomos gramo/l, preferiblemente 10^{-7} a 10^{-3} átomos gramo/l.

Los oxi-compuestos de organoaluminio antes mencionados utilizados en una cantidad en términos de átomos de aluminio están presentes en el sistema de reacción de 10^{-4} a 10^{-1} átomos gramo/l, preferiblemente 5×10^{-4} a 5×10^{-2} átomos gramo/l.

La temperatura de polimerización empleada es de -50°C a 150°C, preferiblemente de 0°C a 120°C.

La polimerización de olefina mencionada antes se lleva a cabo normalmente en fase vapor o en fase líquida. En la polimerización en fase líquida, el disolvente utilizado puede ser hidrocarburo inerte o puede utilizarse también la propia olefina como disolvente.

El hidrocarburo utilizado en ese caso incluye hidrocarburos alifáticos tales como butano, isobutano, pentano, hexano, heptano, 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 de petróleo tales como gasolina, queroseno y gas oil.

La presión de polimerización empleada es normalmente desde la presión ordinaria a 100 kg/cm², preferiblemente desde la presión ordinaria a 50 kg/cm², y la polimerización se puede llevar a cabo de forma discontinua, semi-continua o continua. El peso molecular del polímero resultante se puede modificar por adición de hidrógeno y/o regulación de la temperatura de polimerización empleada.

Los primeros catalizadores de polimerización de olefinas que se pueden utilizar para formar los polímeros de la invención están constituido por

- [A] compuestos de hafnio que tienen como ligandos compuestos multidentados en los que al menos dos grupos seleccionados entre grupos cicloalcadienilos conjugados o grupos sustituidos de los mismos se unen entre sí a través de grupos alquileo inferior,
- [B] oxi-compuestos de organoaluminio, y
- [C] compuestos de organoaluminio.

ES 2 118 718 T5

En el catalizador de polimerización de olefinas antes mencionado, los compuestos de hafnio [A] y los oxi-compuestos de organoaluminio [B] utilizados pueden ser los mismos que se han mencionado previamente.

Los compuestos de organoaluminio [C] aquí utilizados pueden ser aquellos que tienen en la molécula al menos un enlace Al-C, por ejemplo, los compuestos que se mencionan a continuación.

Es decir, (i) los compuestos de organoaluminio representados por la fórmula general $(R^1)_mAl(OR^2)_nH_pX_q$ donde R^1 y R^2 , que pueden ser iguales o diferentes, son, cada uno de ellos, hidrocarburo normalmente de 1 a 15 átomos de carbonos, preferiblemente 1 a 10 átomos de carbono, X es halógeno, m es $1 \leq m \leq 3$, n es $0 \leq n \leq 2$, p es $0 \leq p \leq 2$, y q es $0 \leq q \leq 2$, y $m + n + p + q = 3$, e (ii) compuestos complejos alquilados de metales del Grupo 1 de la Tabla Periódica y aluminio representados por la fórmula general $M^1Al(R^1)_4$ donde M^1 es Li, Na o K, y R^1 es tal como se ha definido antes.

De los compuestos de organoaluminio mencionados antes, los que se prefieren en particular son los que tienen grupos hidrocarburo distintos a grupo n-alquilo. Los grupos hidrocarburo distintos a grupo n-alquilo pueden incluir alquilo que tiene una cadena ramificada tal como isoalquilo, cicloalquilo y arilo. Los compuestos de organoaluminio tales como se han señalado antes pueden incluir, por ejemplo, triisopropilaluminio, triisobutilaluminio, tri-2-metilbutilaluminio, tri-3-metilbutilaluminio, tri-2-metilpentilaluminio, tri-3-metilpentilaluminio, tri-4-metilpentilaluminio, tri-2-metilhexilaluminio, tri-3-metilhexilaluminio y tri-2-etilhexilaluminio; tricicloalquilaluminio tal como triciclohexilaluminio; triarilaluminio tal como trifenilaluminio y tritolilaluminio; hidruros de dialquilaluminio tales como hidruro de diisobutilaluminio; y alcóxidos de alquilaluminio tales como metóxido de isobutilaluminio, etóxido de isobutilaluminio e isopropóxido de isobutilaluminio. De estos compuestos de organoaluminio, los preferidos son los que tienen grupos alquilo ramificados, en particular compuestos de triisopropilaluminio. Además es útil también el isoprenilaluminio representado por la fórmula general $(i-C_5H_9)_xAl_y(C_5H_{10})_z$ donde x , y y z son, cada uno de ellos un entero positivo, y $z \geq 2x$.

Al sistema de polimerización se pueden añadir compuestos capaces de formar los compuestos de organoaluminio antes mencionados en el sistema de polimerización, por ejemplo aluminio halogenado y alquil litio, o aluminio halogenado y alquil magnesio.

En la polimerización de olefinas empleando los primeros catalizadores de polimerización de olefinas, el compuesto de hafnio [A] se utiliza deseablemente en una cantidad, en términos de átomos de hafnio presentes en el sistema de reacción de polimerización, de $10^{-8} \sim 10^{-2}$ átomos gramo/l, preferiblemente $10^{-7} \sim 10^{-3}$ átomos gramo/l, el oxi-compuesto de organoaluminio [B] se utiliza deseablemente en una cantidad, en cuanto a los átomos de aluminio presentes en el sistema de reacción de polimerización, de menos de 3 átomos mg/l, preferiblemente 0,01 ~ 2 átomos mg/l y especialmente 0,02 ~ 1 átomos mg/l, y el compuesto organoaluminico [C] se utiliza deseablemente en una cantidad tal que la proporción de átomos de aluminio derivados del citado compuesto de organoaluminio [C] en el sistema de reacción a átomos de aluminio totales del oxi-compuesto de organoaluminio [B] y compuesto de organoaluminio [C] es 20 ~ 99%, preferiblemente 25 ~ 98% y especialmente 30 ~ 95%.

En el sistema de reacción, la relación de átomos de aluminio totales del oxi-compuesto de organoaluminio [B] y compuesto de organoaluminio [C] a átomos de hafnio del compuesto de hafnio [A] es normalmente 20 ~ 10000, preferiblemente 50 ~ 5000 y especialmente 100 ~ 2000.

La polimerización de olefinas se puede llevar a cabo empleando las mismas condiciones que las empleadas en la preparación de copolímeros de etileno antes mencionadas.

A continuación se explican con detalle los segundos catalizadores de polimerización de olefinas que pueden utilizarse para obtener los polímeros de la presente invención.

Los segundos catalizadores de polimerización de olefinas de la invención están constituidos por

[A] compuestos de hafnio que tienen como ligandos compuestos multidentados en los que al menos dos grupos seleccionados de entre grupos cicloalcadienilo conjugado o grupos de los mismos sustituidos están unidos entre sí a través de grupos alquilenos inferiores,

[B-1] oxi-compuestos de organoaluminio formados a partir de tri-n-alquilaluminio, y

[B-2] oxi-compuestos de organoaluminio en los que al menos un grupo hidrocarburo distinto a n-alquilo está unido a átomo de Al.

En los catalizadores de polimerización de olefinas antes mencionados, los compuestos de hafnio [A] utilizados son los mismos que los mencionados previamente.

Los componentes de catalizador [B-1] utilizados en los segundos catalizadores de polimerización de olefinas de la invención son oxi-compuestos de organoaluminio constituidos por tri-n-alquilaluminio.

El grupo n-alquilo en el tri-n-alquilaluminio mencionado antes incluye metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, n-octilo y n-decilo. Entre ellos, el preferido en particular es metilo.

ES 2 118 718 T5

Los componentes del catalizador [B-2] utilizados en los segundos catalizadores de polimerización de olefinas de la invención son oxi-compuestos de organoaluminio en los que al menos un grupo hidrocarburo distinto a n-alquilo está unido al átomo de Al.

- 5 El grupo hidrocarburo distinto al n-alquilo incluye alquilo que tiene una cadena ramificada tal como isoalquilo, cicloalquilo y arilo.

Los oxi-compuestos de organoaluminio antes mencionados [B-2] en los que al menos un grupo hidrocarburo distinto a n-alquilo está unido a átomo de Al pueden estar formados por compuestos organoaluminicos en los que al menos un grupo hidrocarburo distinto a n-alquilo está unido a átomo de Al. Estos compuestos de organoaluminio que se utilizan en el caso anterior incluyen, por ejemplo, trialquilaluminio tal como triisopropilaluminio, triisobutilaluminio, tri-2-metilbutilaluminio, tri-3-metilbutilaluminio, tri-2-metilpentilaluminio, tri-3-metilpentilaluminio, tri-4-metilpentilaluminio, tri-2-metilhexilaluminio, tri-3-metilhexilaluminio y tri-2-etilhexilaluminio; tricicloalquilaluminio tal como triciclohexilaluminio; triarilaluminio tal como trifenilaluminio y tritolilaluminio; hidruros de dialquilaluminio tales como hidruro de diisobutilaluminio; y alcóxidos de alquilaluminio tales como metóxido de isobutilaluminio, etóxido de isobutilaluminio e isopropóxido de isobutilaluminio. De estos compuestos de organoaluminio, los preferidos son aquellos que tienen grupos alquilo ramificados, en particular compuestos de trialquilaluminio. Además puede ser útil también isoprenilaluminio representado por la fórmula general $(i-C_4H_9)_xAl_y(C_5H_{10})_z$ donde x , y y z son, cada uno de ellos un entero positivo, y $z \geq 2x$.

En la polimerización de olefinas en la que se utilizan los segundos catalizadores de polimerización de olefinas, el compuesto de hafnio [A] se utiliza deseablemente en una cantidad, en términos de átomos de hafnio presentes en el sistema de reacción de polimerización, de $10^{-8} \sim 10^{-2}$ átomos gramo/l, preferiblemente $10^{-7} \sim 10^{-3}$ átomos gramo/l, el oxi-compuesto organoaluminico [B-1] en una cantidad, en términos de átomos de aluminio en el sistema de reacción de polimerización, de menos de 3 átomos mg/l, preferiblemente 0,01 $\sim$ 2 átomos mg/l y especialmente 0,02 $\sim$ 1 átomos mg/l, y el oxi-compuesto organoaluminico [B-2] en una cantidad tal que la proporción de átomos de aluminio derivados del oxi-compuesto de organoaluminio [B-2] en el sistema de reacción a átomos totales de aluminio del oxi-compuesto de organoaluminio [B-1] y del oxi-compuesto de organoaluminio [B-2] es 20 $\sim$ 95%, preferiblemente 25 $\sim$ 90% y especialmente 30 $\sim$ 85%.

En el sistema de reacción, la relación de átomos totales de aluminio del oxi-compuesto de organoaluminio [B-1] y oxi-compuesto de organoaluminio [B-2] a átomos de hafnio del compuesto de hafnio [B] es habitualmente 20 $\sim$ 10000, preferiblemente 50 $\sim$ 5000 y especialmente 100 $\sim$ 2000.

- 35 En ese caso, la polimerización de olefinas se puede llevar a cabo empleando las mismas condiciones utilizadas en la preparación de copolímeros de etileno como se ha dicho antes.

Efecto de la invención

Los nuevos copolímeros de etileno de la presente invención son de Mw/Mn pequeña y de distribución de pesos moleculares estrecha y, además, de MFR₁₀/MFR₂ grande y de excelente capacidad de fluencia. Según esto, los copolímeros de etileno de la presente invención tienen una excelente capacidad de trabajado y son excelentes en cuanto a propiedades anti-bloque y propiedades similares.

- 45 En la presente invención se proporcionan también procedimientos para preparar estos nuevos copolímeros mencionados antes de una manera fácil y eficaz.

La presente invención se ilustra a continuación con referencia a ejemplos, pero no ha de entenderse que la invención queda limitada a estos ejemplos.

Ejemplo 1

Preparación de copolímero de etileno

Preparación de metilaluminoxano

Se preparó metilaluminoxano según el procedimiento descrito en *Polimer. Commun.*, 29, 180 (1988). (Síntesis de dicloruro de etilenbis(indenil)hafnio).

Se cargó un matraz de vidrio de 200 ml de capacidad, purgado con nitrógeno, con 5,4 gramos de bis(indenil)etano [sintetizado siguiendo *Bull. Soc. Chim.*, 2954 (1967)] y 50 ml de THF, y el matraz se enfrió con agitación a -30°C $\sim$ -40°C. Al matraz se añadieron gota a gota 31,5 ml de n-Bu Li (solución 1,6 M), se agitó sucesivamente a -30°C durante 1 hora, y la temperatura se elevó espontáneamente a temperatura ambiente, lo que llevó a la anionización del bis(indenil)etano. Aparte, se cargó un matraz de vidrio de 200 ml de capacidad, purgado con nitrógeno, con 60 ml de THF, y el matraz se enfrió por debajo de -60°C, seguido de adición gradual de 6,7 g de HfCl₄ (que contenía un 0,78% en peso de átomos de zirconio como impurezas). Después de esto, se calentó el matraz a 60°C y se agitó durante 1 hora. Se añadió gota a gota al matraz el ligando anionizado y se agitó a 60°C durante 2 horas, seguido de filtración con un filtro de vidrio. El filtrado se concentró a temperatura ambiente a aproximadamente 1/5 del volumen original.

ES 2 118 718 T5

Al realizar la operación, se separaron los sólidos. Los sólidos separados se filtraron empleando un filtro de vidrio, y a continuación se realizó un lavado con hexano/éter etílico y se secaron al vacío para obtener dicloruro de etilenbis (indenil)hafnio.

- 5 El compuesto de hafnio así obtenido contenía 0,40% en peso de átomos de zirconio.

Polimerización

- 10 Se cargó un matraz de vidrio de 2 litros de capacidad, purgado a fondo con nitrógeno, con 950 ml de tolueno y 50 ml de 1-octeno, y se hizo pasar a su través gas etileno a una velocidad de 160 litros/hora. Se elevó la temperatura del sistema a 55°C, y se añadieron 1,88 mmoles en términos de átomos de aluminio de metilaluminoxano y $7,5 \times 10^{-3}$ de dicloruro de etilenbis(indenil)hafnio al sistema para iniciar la polimerización. La polimerización se llevó a cabo a 60°C durante 10 minutos bajo presión atmosférica mientras se introducía gas etileno en alimentación continua. Se detuvo la polimerización por adición de pequeñas cantidades de metanol, y se vertió la solución de la polimerización obtenida en grandes cantidades de metanol para separar el polímero. El polímero separado se secó a 130°C durante 12 horas bajo presión reducida para obtener 23,2 g de un polímero que tenía una densidad de 0,866 g/cm³, un contenido de etileno de 81,3% en moles, una $[\eta]$ de 1,71 dl/g, Mw/Mn de 2,59, MFR₂ de 2,12 g/10 minutos y una relación MFR₁₀/MFR₂ de 13,1.

20 Ejemplo 2

- Se cargó un matraz de vidrio de 2 litros, purgado a fondo con nitrógeno, con 1 litro de tolueno, y se hizo pasar un gas mixto de etileno y propileno (140 l/hora y 40 l/hora respectivamente) a su través. Se elevó la temperatura del sistema a 75°C y se añadieron 1,88 mmoles en términos de átomos de aluminio de metilaluminoxano y $7,5 \times 10^{-3}$ mmoles de dicloruro de etilenbis(indenil)hafnio al sistema para iniciar la polimerización. La polimerización se llevó a cabo a 80°C durante 10 minutos bajo presión atmosférica mientras se realizaba una alimentación continua con el gas mixto antes mencionado al sistema. Después de esto, se llevó a cabo la operación de la misma manera que en el Ejemplo 1 para obtener 17,5 g de un polímero que tenía una densidad de 0,887 g/cm³, un contenido de etileno de 84,0% en moles, una $[\eta]$ de 1,50 dl/g, Mw/Mn de 2,50, MFR₂ de 0,80 g/10 minutos y una relación MFR₁₀/MFR₂ de 12,7.

Ejemplo comparativo 1

- 35 Se encontró que un copolímero de etileno y propileno (preparado por utilización de un catalizador compuesto de VOCl₃ y sesquicloruro de etil aluminio) con una densidad de 0,87 g/cm³, MFR₂ de 2,9 g/10 minutos y Mw/Mn de 2,16 tenía una relación MFR₁₀/MFR₂ de 5,90.

Ejemplo 3

40 *Preparación de catalizador de hafnio*

- Se llenó una columna de vidrio de 35 mm de diámetro interior con una suspensión en tolueno de 40 g de gel de sílice dimetilsililado (Art. 7719, un producto de MERCK) y se eliminó el aire a temperatura ambiente durante 4 horas. A continuación, se vertieron gradualmente en la columna 200 ml de la solución de tolueno (Hf = 2,07 mmoles/l) de dicloruro de etilenbis(indenil)hafnio preparado en el Ejemplo 1. Se utilizó como componente de catalizador la solución de hafnio (Hf = 0,17 mmoles/l) eluida por esta operación.

Polimerización

- 50 La polimerización se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto en que la polimerización se realizó a 70°C durante 35 minutos utilizando $6,6 \times 10^{-3}$ átomos gramo de átomos de hafnio, para obtener 42,4 g de polímero transparente incoloro con una densidad de 0,855 g/cm³, un contenido de etileno de 76,2% en moles, una $[\eta]$ de 1,89 dl/g, Mw/Mn de 2,48, MFR₂ de 1,79 g/10 minutos y una relación MFR₁₀/MFR₂ de 10,1.

55 Ejemplo 4

- La polimerización se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 2 excepto en que se utilizó el componente de catalizador de hafnio preparado en el Ejemplo 3 en una cantidad de $6,6 \times 10^{-3}$ átomos mg respecto a átomos de hafnio para obtener 17,0 g de un polímero transparente incoloro con una densidad de 0,883 g/cm³, el contenido de etileno de 83,5% en moles, una $[\eta]$ de 1,61 dl/g, Mw/Mn de 2,54, MFR₂ de 0,73 g/10 minutos y una relación MFR₁₀/MFR₂ de 12,2.

Ejemplo 5

- 65 La polimerización se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto en que la temperatura de polimerización empleada fue de 40°C y el tiempo de polimerización empleado fue de 15 minutos para obtener 20,5 g de un polímero que tenía una densidad de 0,868 g/cm³, el contenido de etileno de 82,0% en moles, una $[\eta]$ de 1,79 dl/g, Mw/Mn de 2,81, MFR₂ de 0,90 g/10 minutos y una relación MFR₁₀/MFR₂ de 32,0.

ES 2 118 718 T5

Evaluación

Se evaluaron las propiedades de termo-sellado de los polímeros de propileno obtenidos aquí antes de la manera siguiente.

Preparación de la película

Se colocaron sobre la plancha de una prensa una lámina de aluminio de 0,1 mm de espesor, una lámina de poliéster (un producto vendido bajo el nombre comercial de Rumiler, de Toray) y una lámina de resina de poliimida (un producto vendido con el nombre comercial de Capton, de Du Pont), de cuyo centro se había cortado un cuadrado de 15 cm x 15 cm, en este orden, y se colocaron 0,8 gramos de la muestra en este centro (la porción cortada de la lámina de resina de poliamida), y se superpusieron entonces el Rumiler^R, una hoja de aluminio y la plancha de la prensa sobre ello en este orden (véase Figura 3).

La muestra así interpuesta entre las planchas de prensa se colocó en una prensa caliente mantenida a 200°C y se precalentó durante aproximadamente 5 minutos, seguido de una triple aplicación de la presión (20 kg/cm² manométricos) y operación de eliminación de la presión para eliminar las burbujas de aire presentes en la muestra. A continuación, se aumentó la presión final a 150 kg/cm² manométricos y se calentó la muestra durante 5 minutos bajo presión. Después de eliminar la presión, se sacó la plancha de prensa desde la máquina de prensar y se pasó a una máquina de prensar separada mantenida a 30°C en su parte de prensado y luego se enfrió durante 4 minutos a una presión de 100 kg/cm², seguido de eliminación de la presión y sacando la muestra de la misma. De las películas así obtenidas, se utilizaron las que tenían un espesor uniforme de 50 ~ 70 µm como película para hacer las mediciones.

Medida de la resistencia de termosellado

Las películas así preparadas se colocan durante 2 días en un higrostató mantenido a 50°C (envejecimiento). Al practicar el envejecimiento, se aplican láminas de papel a ambos lados de la película con el fin de que las películas no se pongan en contacto entre sí. Las películas así envejecidas se cortan en tiras de 15 mm de espesor, y se colocan dos láminas de tira una sobre otra y después se interponen entre dos láminas de Película de Teflón de 0,1 mm de espesor y a continuación se realiza el termo-sellado. El termo-sellado se lleva a cabo mientras se mantiene la temperatura de la porción inferior de una placa caliente del termo-sellador a temperatura constante de 70°C y variando únicamente la temperatura de la porción superior de la placa caliente de forma adecuada a intervalos de 5°C. La presión de termo-sellado empleada es de 2 kg/cm², el tiempo de termosellado empleado es de 1 segundo, y la anchura del termo-sellado es de 5 mm (por consiguiente el área de sellado es de 15 mm x 5 mm).

La resistencia de termo-sellado se determina obteniendo la resistencia al desprendido de la película termo-sellada sometida a un ensayo de desprendido a una velocidad de 30 cm/minuto a cada temperatura de termosellado como se ha mencionado antes. (Véase Figura 4).

Siguiendo el procedimiento antes mencionado, se obtiene la resistencia al desprendimiento a cada una de las temperaturas del termo-sellado a intervalos de 5°C, y los puntos del diagrama de la temperatura de termo-sellado - resistencia al desprendido se unen mediante una línea curva. Basándose en la línea curva, se toma la temperatura de termo-sellado correspondiente a una resistencia al desprendido de 800 gramos /15 mm como una temperatura de termo-sellado completo (véase Figura 5).

La Tabla 1 dada a continuación muestra las temperaturas de termo-sellado completo de los polímeros de propileno obtenidos en los anteriores ejemplos.

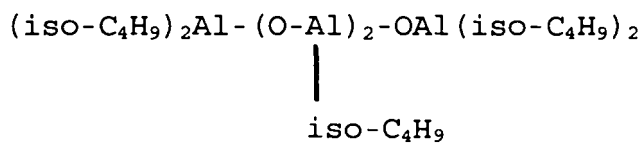
TABLA 1

Ejemplo	1	2	3	4	5	
Temperatura de Termo-sellado completo (°C)	134	125	117	122	120	

Ejemplo 6

Se cargó un autoclave de vidrio de 1 litro, purgado a fondo con nitrógeno, con 328 ml de tolueno y 22 ml de 1-octeno, y se elevó entonces la temperatura del sistema a 70°C mientras se insuflaba gas etileno en su interior. A continuación, se añadieron al autoclave 0,4 átomos mg en términos de átomos de Al de

ES 2 118 718 T5



5

10

como el oxi-compuesto de organoaluminio [B-2], 0,2 átomos mg en términos de átomos de Al del oxi-compuesto de organoaluminio mencionado antes [B-1] y 3×10^{-3} mmoles de dicloruro de etilenbis(indenil)hafnio para iniciar la polimerización. La polimerización se llevó a cabo a 70°C durante 30 minutos mientras se realizaba la alimentación de forma continua de gas etileno al sistema de polimerización para obtener 12,3 g de un copolímero de etileno/1-octeno con Mw/Mn de 2,49, MFR₂ de 7,2 g/10 minutos MFR₁₀/MFR₂ de 9,3 y una densidad de 0,853 g/cm³.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Un copolímero de etileno que comprende 60 a 96% en moles de unidades estructurales (a) derivadas de etileno y 4 a 40% en moles de unidades estructurales (b) derivadas de una α -olefina de 3 a 20 átomos de carbono, y que tiene

(A) una densidad de 0,85 a 0,92 g/cm³,

(B) una viscosidad intrínseca $[\eta]$ medida en decalina a 135°C de 0,1 a 10 dl/g,

(C) una relación (Mw/Mn) de peso molecular de media de pesos (Mw) a peso molecular de media de número (Mn) medido por cromatografía de permeación de gel (GPC) de 1,2 a 3,0, y

(D) una relación (MFR₁₀/MFR₂) de MFR₁₀ bajo una carga de 10 kg a MFR₂ bajo una carga de 2,16 kg a 190°C de 8 a 50.

2. Un procedimiento para preparar un copolímero de etileno según la reivindicación 1, procedimiento que comprende la copolimerización de etileno y una α -olefina de 3 a 20 átomos de carbono en la presencia de un catalizador que comprende

[A] un compuesto de hafnio que tiene como ligando un compuesto multidentado en el que al menos dos grupos seleccionados de grupos indenilo o grupos sustituidos de los mismos están unidos entre sí a través de grupos etileno o compuestos de hafnio obtenidos por tratamiento de compuestos de hafnio antes mencionados con gel de sílice alquilsililado, y

[B] un oxi-compuesto de organoaluminio.

FIG. 1

(A) Componente de metal
de transición

Compuesto de hafnio que tie-
ne como ligando un compuesto
multidentado en el que al me-
nos dos grupos seleccionados
entre grupos cicloalcadieno
conjugado o grupos de los
mismos sustituidos están uni-
dos entre si a través de gru-
pos alquilenos inferiores, o un
producto tratado del mismo

(B) Componente
Organometálico

Oxi-compuesto
órgano-alumínico

Copolímero
de olefina

FIG.2

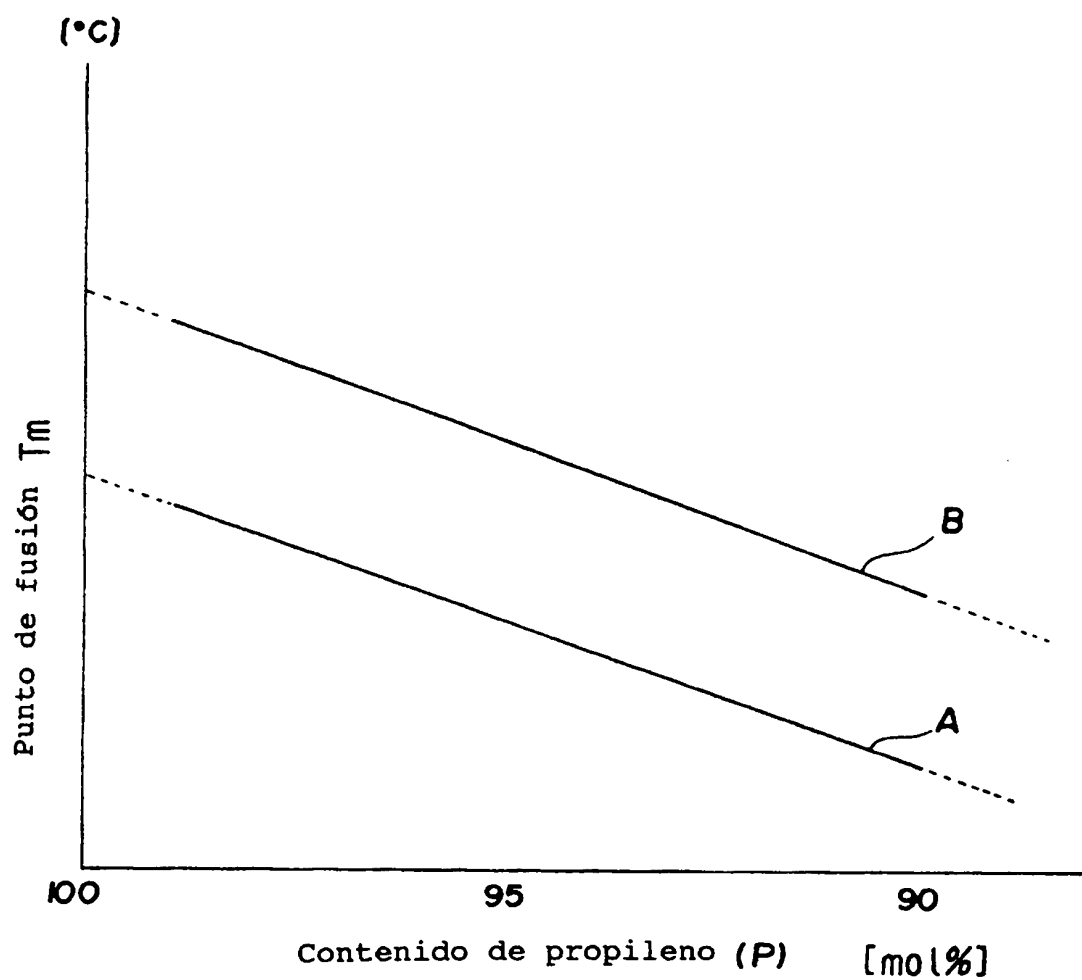


FIG.3

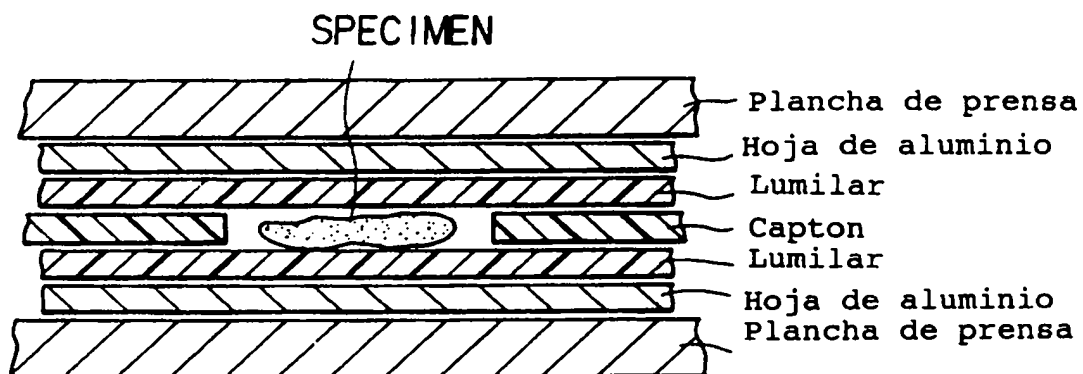


FIG.4

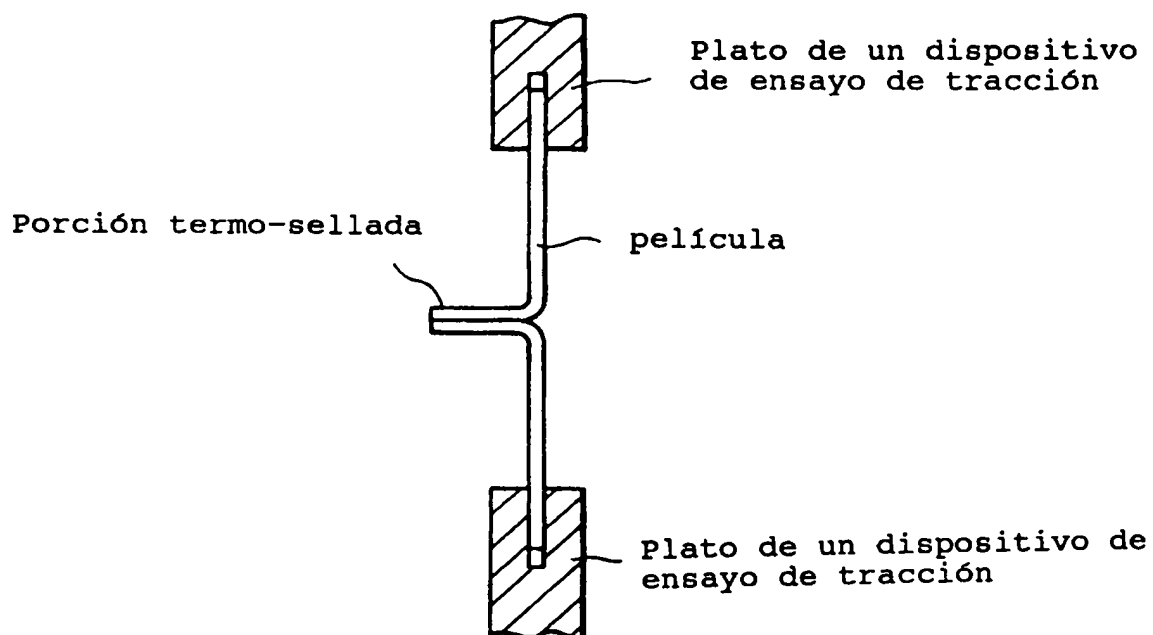


FIG.5

