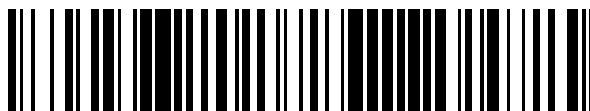


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 540 067**

51 Int. Cl.:

**C08F 210/02** (2006.01)

**C08J 5/18** (2006.01)

**B29C 49/00** (2006.01)

**B29K 105/00** (2006.01)

**C08F 210/16** (2006.01)

**C08F 4/659** (2006.01)

**B29C 47/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.10.2009 E 09783888 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.04.2015 EP 2344550**

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

30 Prioridad:

**14.10.2008 EP 08166574**

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

**08.07.2015**

73 Titular/es:

**INEOS SALES (UK) LIMITED (100.0%)  
Hawkslease Chapel Lane, Lyndhurst  
Hampshire SO43 7FG, GB**

72 Inventor/es:

**CHAI, CHOON KOOI;  
LALANNE-MAGNE, CLAUDINE VIVIANE y  
OSMONT, ERIC**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 540 067 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Copolímeros y películas de los mismos

La presente invención se refiere a nuevos copolímeros y en particular a nuevos copolímeros de etileno y  $\alpha$ -olefinas superiores que tienen C7 - C12 átomos de carbono, en particular a copolímeros de etileno y 1-octeno y también a películas producidas a partir de dichos copolímeros.

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

Aunque ciertas propiedades de los productos de metalloceno son mejoradas por una MWD estrecha, a menudo se encuentran dificultades en el procesamiento de estos materiales como artículos y películas útiles con relación a los materiales producidos con catalizadores de Ziegler. Además, la naturaleza uniforme de la SCBD de los materiales producidos con metalloceno no permite que se obtengan fácilmente ciertas estructuras.

Recientemente, se ha publicado un número de patentes dirigidas a la preparación de películas basadas en polietilenos de baja densidad preparados usando composiciones de catalizadores de metalloceno.

EP 608369 describe copolímeros que tienen una relación de flujos de la masa fundida ( $I_{10}/I_2$ ) de  $\geq 5,63$  y una distribución del peso molecular (MWD) que satisface la relación  $MWD \leq (I_{10}/I_2) - 4,63$ . Los copolímeros se describen como polímeros olefínicos elásticos sustancialmente lineales que tienen capacidad de procesamiento mejorada y que tienen entre 0,01 y 3 ramificaciones de cadena larga por 1.000 átomos de C y muestran la característica única en la que la  $I_{10}/I_2$  es esencialmente independiente de la MWD.

WO 94/14855 divulga películas de polietileno lineal de baja densidad (LLDPE, por sus siglas en inglés) preparadas usando un metalloceno, alumoxano y un vehículo. El componente de metalloceno es típicamente un complejo de bis(ciclopentadienil)circonio ejemplificado por el dicloruro de bis(n-butilciclopentadienil)circonio y se usa junto con metilalumoxano soportado sobre sílice. Se describe en la patente que los LLDPE tienen una Mw/Mn estrecha de 2,5-3,0, una relación de flujos de la masa fundida (MFR, por sus siglas en inglés) de 15-25 y pocos residuos de circonio.

WO 94/26816 también divulga películas preparadas a partir de copolímeros de etileno que tienen una distribución de composición estrecha. Los copolímeros también se preparan a partir de metallocenos tradicionales (p. ej. dicloruro de bis(1-metil, 3-n-butilciclopentadienil)circonio y metilalumoxano depositado sobre sílice) y también se caracterizan en la patente por tener unos valores de Mw/Mn estrechos típicamente en el intervalo de 3-4 y además por un valor de Mz/Mw de menos de 2,0.

Sin embargo, se sabe que los polímeros producidos a partir de estos tipos de sistema catalítico tienen deficiencias en la capacidad de procesamiento debido a su estrecha Mw/Mn. Se han propuesto diversos enfoques a fin de vencer esta deficiencia. Un método eficaz para recuperar capacidad de procesamiento en polímeros de Mw/Mn estrecha es mediante el uso de ciertos catalizadores que tienen la capacidad de incorporar ramificación de cadena larga (LCB, por sus siglas en inglés) en la estructura molecular del polímero. Tales catalizadores se han descrito bien en la bibliografía, dándose ejemplos ilustrativos en WO 93/08221 y EP-A-676421.

WO 97/44371 divulga polímeros y películas en los que está presente ramificación de cadena larga y los productos tienen una posición particularmente ventajosa del comonomero dentro de la estructura del polímero. Se ejemplifican polímeros que tienen una Mw/Mn tanto estrecha como amplia, por ejemplo de 2,19 hasta 6,0, y una energía de activación del flujo, que es un indicador de la LCB, de 7,39 a 19,2 kcal/mol (de 31,1 a 80,8 kJ/mol). Sin embargo, no hay ejemplos de polímeros de Mw/Mn estrecha, por ejemplo menos de 3,4, que también tengan una cantidad de baja a moderada de LCB, según se indica por una energía de activación de flujo menor de 11,1 kcal/mol (46,7 kJ/mol).

WO 00/68285 ejemplificaba copolímeros de etileno y  $\alpha$ -olefinas que tienen distribuciones del peso molecular en el intervalo de 2,3 a 3,2, un índice de fundido de 1,02 - 1,57 y energías de activación de aproximadamente 32 kJ/mol. Los copolímeros eran los más adecuados para el uso en la aplicación de películas que muestran buena capacidad de procesamiento, propiedades ópticas y mecánicas mejoradas y buenas propiedades de termosellado. Los copolímeros se preparaban adecuadamente en fase gaseosa mediante el uso de complejos de monociclopentadienilmetalloceno.

## ES 2 540 067 T3

- 5 EP 1360213 describe resinas de película de metaloceno que tienen buenas propiedades mecánicas, excelentes propiedades ópticas y un potencial de extrusión muy bueno. Las resinas exhiben índices de fundido  $MI_2$  en el intervalo de 0,001 a 150 g/10 min. y un índice reológico de Dow (DRI, por sus siglas en inglés) alto de al menos 20/ $MI_2$ . Las resinas se preparan adecuadamente a partir de sistemas catalíticos de dicloruro de etilen-bis(4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil)circonio/MAO.
- EP 1260540 y EP 1225201 divulgan de forma similar polímeros que tienen un DRI de al menos 8/ $MI_2$  y 5/ $MI_2$ , respectivamente.
- 10 US 5674342 describe polímeros de etileno que tienen un DRI de al menos 0,1 y preferiblemente al menos 0,3 y una relación de flujos de la masa fundida ( $I_{10}/I_2$ ) en el intervalo de 8 a aproximadamente 12. Polímeros específicamente ejemplificados exhiben un DRI en el intervalo de 0,3 - 0,7 y distribuciones del peso molecular ( $M_w/M_n$ ) en el intervalo 2,15 - 3,4.
- WO 04/000919 describe películas de LLDPE que tienen una relación de desgarramiento MD a desgarramiento TD de  $\geq 0,9$ . Las películas se basan en copolímeros producidos a partir de sistemas catalíticos de metaloceno de hafnio, sin embargo, las películas presentadas tienen impactos del dardo de  $\leq 690$  g (1.013 g/mil.).
- 15 WO 06/085051 describe copolímeros de etileno y  $\alpha$ -olefinas que tienen distribuciones del peso molecular ( $M_w/M_n$ ) más amplias en el intervalo de 3,5 a 4,5. Estos copolímeros exhibían un módulo elástico de la masa fundida  $G'$  ( $G'' = 500$  Pa) en el intervalo de 40 a 150 Pa y una energía de activación del flujo ( $E_a$ ) en el intervalo de 28 - 45 kJ/mol, pero teniendo cantidades bajas o moderadas de LCB.
- 20 WO 08/074689 describe copolímeros de etileno y  $\alpha$ -olefinas que tienen un índice reológico de Dow (DRI) mucho menor pero con una capacidad de procesamiento más equilibrada con propiedades mejoradas, particularmente los adecuados para preparar películas con un excelente equilibrio de propiedades de procesamiento, ópticas y mecánicas.
- 25 Los copolímeros descritos y ejemplificados en estas publicaciones de la técnica anterior han sido típicamente copolímeros de etileno y  $\alpha$ -olefinas que tienen C4 - C6 átomos de carbono, por ejemplo 1-buteno, 1-hexeno y 4-metil-1-pentano.
- 30 Se ha encontrado ahora sorprendentemente que los copolímeros que comprenden etileno y  $\alpha$ -olefinas superiores, en particular que tienen de C7 a C12 átomos de carbono y lo más preferiblemente que tienen C8 átomos de carbono, muestran una capacidad de procesamiento mejorada teniendo propiedades particularmente adecuadas para preparar películas con un excelente equilibrio de propiedades de procesamiento, ópticas y mecánicas. En particular, las películas sopladas exhiben una excelente combinación de resistencia al desgarramiento MD, resistencia al desgarramiento TD e impacto de caída del dardo.
- Así, según un primer aspecto de la presente invención se proporciona un copolímero de etileno y una  $\alpha$ -olefina que tiene de C7 a C12 átomos de carbono, teniendo dicho copolímero
- (a) una densidad (D) en el intervalo de 0,900 - 0,940 g/cm<sup>3</sup>,
- 35 (b) un índice de fundido  $MI_2$  (2,16 kg, 190°C) en el intervalo de 0,01 - 50 g/10 min.,
- (c) un módulo elástico de la masa fundida  $G'$  ( $G'' = 500$  Pa) en el intervalo de 20 a 150 Pa, y
- (d) una resistencia al desgarramiento (MD) de  $\geq 220$  g
- una resistencia al desgarramiento (TD) de  $\geq 470$  g, y
- un impacto de caída del dardo (DDI, por sus siglas en inglés) de  $\geq 1.800$  g
- 40 de una película soplada que tiene un grosor de 25  $\mu$ m producida a partir del copolímero, donde MD se refiere a la dirección de la máquina y TD es la dirección transversal de la película soplada.
- Para evitar dudas, todas las referencias a la densidad se refieren a densidad sin recocado a menos que se indique otra cosa.
- 45 Los nuevos polímeros de la presente invención también se pueden definir por medio de su índice de amplitud de distribución de la composición (CDBI, por sus siglas en inglés) que se ha definido bien, por ejemplo, en US 5206075 y la publicación PCT WO93/03090, como una medida de la distribución de la composición. El CDBI se puede

determinar adecuadamente por medio de la fraccionación por elución con aumento de la temperatura (TREF, por sus siglas en inglés).

Los nuevos copolímeros de la presente invención exhiben una relación entre el índice de amplitud de distribución de la composición (CDBI) y la densidad (D) que satisface la relación de

5 
$$\text{CDBI} \leq (-192 D + 241,5).$$

Los nuevos copolímeros de la presente invención exhiben típicamente un CDBI en el intervalo de 50 - 63%.

Los nuevos copolímeros de la presente invención también exhiben un factor de reparto del comonomero  $C_{pf} \geq 1,20$ .

La susodicha WO 97/44371 describe el factor de reparto del comonomero  $C_{pf}$ , cuyas partes pertinentes se incorporan en la presente mediante referencia.

10 Los copolímeros tienen preferiblemente una densidad en el intervalo de 0,910 - 0,935 g/cm<sup>3</sup> y lo más preferiblemente en el intervalo de 0,915 - 0,925 g/cm<sup>3</sup>.

Los copolímeros tienen preferiblemente un índice de fundido en el intervalo de 0,05 - 20 g/10 min. y lo más preferiblemente en el intervalo de 0,5 - 5 g/10 min.

15 Los copolímeros tienen preferiblemente un módulo elástico de la masa fundida  $G'$  ( $G'' = 500\text{Pa}$ ) en el intervalo de 35 - 80 Pa y lo más preferiblemente en el intervalo de 35 - 45 Pa.

Los copolímeros tienen preferiblemente una energía de activación de flujo ( $E_a$ ) en el intervalo de 28 - 45 kJ/mol.

Los copolímeros tienen típicamente una distribución del peso molecular en el intervalo de 2,5 - 4,5 y preferiblemente en el intervalo de 3,0 - 4,0.

La  $\alpha$ -olefina preferida de la presente invención tiene C8 átomos de carbono y comprende 1-octeno.

20 Los nuevos copolímeros de la presente invención se pueden preparar adecuadamente mediante el uso de un sistema catalítico de metaloceno que comprende, preferiblemente, un complejo de monociclopentadienilmetaloceno que tiene una configuración de 'geometría constreñida' junto con un activador adecuado.

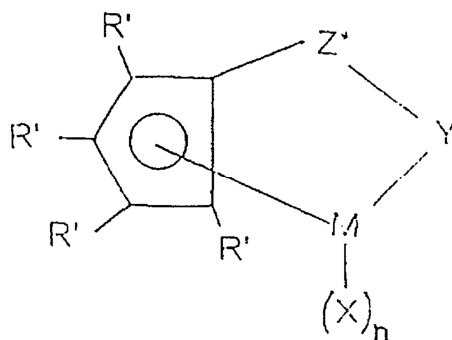
Ejemplos de complejos de monociclopentadienilo o monociclopentadienilo sustituido adecuados para el uso en la presente invención se describen en EP 416815, EP 418044, EP 420436 y EP 551277.

25 Complejos adecuados se pueden representar mediante la fórmula general:



30 en la que Cp es un solo grupo ciclopentadienilo o ciclopentadienilo sustituido opcionalmente unido covalentemente a M a través de un sustituyente, M es un metal del Grupo VIA en un modo de unión  $\eta^5$  al grupo ciclopentadienilo o ciclopentadienilo sustituido, cada presencia de X es hidruro o un resto seleccionado del grupo que consiste en halo, alquilo, arilo, ariloxi, alcoxi, alcoxialquilo, amidoalquilo, siloxialquilo, etc., que tiene hasta 20 átomos que no son hidrógeno y ligandos de base de Lewis neutros que tienen hasta 20 átomos que no son hidrógeno u opcionalmente un X junto con Cp forma un metalociclo con M y n depende de la valencia del metal.

Complejos de monociclopentadienilo preferidos tienen la fórmula:



en la que:

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

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

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

10 M es hafnio, titanio o circonio,

Z\* es SiR\*<sub>2</sub>, CR\*<sub>2</sub>, SiR\*<sub>2</sub>SiR\*<sub>2</sub>, CR\*<sub>2</sub>CR\*<sub>2</sub>, CR\*=CR\*, CR\*<sub>2</sub>SiR\*<sub>2</sub> o GeR\*<sub>2</sub>, en donde:

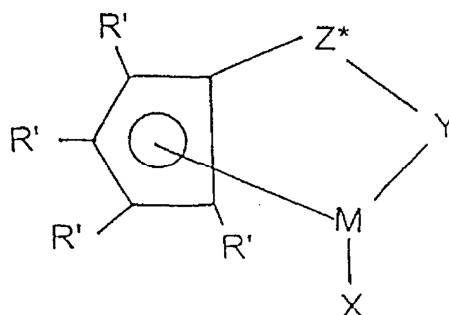
cada presencia de R\* es independientemente hidrógeno, o un miembro seleccionado de hidrocarbilo, sililo, alquilo halogenado, arilo halogenado, y combinaciones de los mismos, teniendo dicho

15 R\* hasta 10 átomos que no son hidrógeno, y, opcionalmente, dos grupos R\* procedentes de Z\* (cuando R\* no es hidrógeno), o un grupo R\* procedente de Z\* y un grupo R\* procedente de Y forman un sistema de anillos,

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

Ejemplos de complejos de monociclopentadienilo adecuados son dicloruro de (terc-butilamido)dimetil(tetrametil-η<sup>5</sup>-ciclopentadienil)silanotitanio y dicloruro de (2-metoxifenilamido)dimetil(tetrametil-η<sup>5</sup>-ciclopentadienil)silanotitanio.

20 Complejos de metalloceno particularmente preferidos para el uso en la preparación de los copolímeros de la presente invención se pueden representar mediante la fórmula general:



en la que

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

X es un grupo dieno unido por η<sup>4</sup> neutro que tiene hasta 30 átomos que no son hidrógeno, que forma un complejo π con M;

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

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

Z\* es SiR\*<sub>2</sub>, CR\*<sub>2</sub>, SiR\*<sub>2</sub>SiR\*<sub>2</sub>, CR\*<sub>2</sub>CR\*<sub>2</sub>, CR\*=CR\*, CR\*<sub>2</sub>SiR\*<sub>2</sub> o GeR\*<sub>2</sub>, en donde:

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

R\* hasta 10 átomos que no son hidrógeno, y, opcionalmente, dos grupos R\* procedentes de Z\* (cuando R\* no es

hidrógeno) o un grupo R\* procedente de Z\* y un grupo R\* procedente de Y forman un sistema anular.

Ejemplos de grupos X adecuados incluyen s-trans- $\eta^4$ -1,4-difenil-1,3-butadieno, s-trans- $\eta^4$ -3-metil-1,3-pentadieno; s-trans- $\eta^4$ -2,4-hexadieno; s-trans- $\eta^4$ -1,3-pentadieno; s-trans- $\eta^4$ -1,4-ditolil-1,3-butadieno; s-trans- $\eta^4$ -1,4-bis(trimetilsilil)-1,3-butadieno; s-cis- $\eta^4$ -3-metil-1,3-pentadieno; s-cis- $\eta^4$ -1,4-dibencil-1,3-butadieno; s-cis- $\eta^4$ -1,3-pentadieno; s-cis- $\eta^4$ -1,4-bis(trimetilsilil)-1,3-butadieno, formando dicho grupo dieno s-cis un complejo  $\pi$  como el definido en la presente con el metal.

5

Lo más preferiblemente, R' es hidrógeno, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, bencilo o fenilo o 2 grupos R' (excepto hidrógeno) están ligados entre sí, siendo de ese modo todo el grupo  $C_5R'_4$ , por ejemplo, un grupo indenilo, tetrahidroindenilo, fluorenilo, tetrahidrofluorenilo u octahidrofluorenilo.

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

Los complejos más preferidos son complejos de amidosilano o amidoalcanodiilo.

Los complejos más preferidos son aquellos en los que M es titanio.

Complejos específicos son los divulgados en WO 95/00526 y se incorporan en la presente mediante referencia.

15 Un complejo particularmente preferido es el (t-butilamido)(tetrametil- $\eta^5$ -ciclopentadienil)dimetil-silanotitanio- $\eta^4$ -1,3-pentadieno.

Cocatalizadores adecuados para el uso en la preparación de los nuevos copolímeros de la presente invención son los típicamente usados con los susodichos complejos de metaloceno.

20 Éstos incluyen aluminoxanos tales como metilaluminoxano (MAO), boranos tales como tris(pentafluorofenil)borano y boratos.

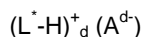
Los aluminoxanos son muy conocidos en la técnica y comprenden preferiblemente alquilaluminoxanos lineales y/o cíclicos oligómeros. Los aluminoxanos se pueden preparar de un número de modos y preferiblemente se preparan poniendo en contacto agua y un compuesto de trialkilaluminio, por ejemplo trimetilaluminio, en un medio orgánico adecuado tal como benceno o un hidrocarburo alifático.

25 Un aluminoxano preferido es el metilaluminoxano (MAO).

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

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

Tales cocatalizadores pueden estar representados por la fórmula:



en la que:

$L^+$  es una base de Lewis neutra

35  $(L^+ - H)_d^+$  es un ácido de Bronsted

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

d es un número entero de 1 a 3.

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

40 Cationes adecuadamente preferidos incluyen cationes amonio sustituidos con trihidrocarbilo, p. ej. trietilamonio,

tripropilamonio, tri(n-butil)amonio y similares. También son adecuados cationes N,N-dialquilanilinio tales como N,N-dimetilanilinio.

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

5 Boratos típicos adecuados como compuestos iónicos incluyen:

tetrafenilborato de trietilamonio

tetrafenilborato de trietilamonio,

tetrafenilborato de tripropilamonio,

tetrafenilborato de tri(n-butil)amonio,

10 tetrafenilborato de tri(t-butil)amonio,

tetrafenilborato de N,N-dimetilanilinio,

tetrafenilborato de N,N-dietilanilinio,

tetraquis(pentafluorofenil)borato de trimetilamonio,

tetraquis(pentafluorofenil)borato de trietilamonio,

15 tetraquis(pentafluorofenil)borato de tripropilamonio,

tetraquis(pentafluorofenil)borato de tri(n-butil)amonio,

tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio,

tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dietilanilinio.

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

Cocatalizadores adecuados de este tipo se describen en WO 98/27119, cuyas porciones pertinentes se incorporan en la presente mediante referencia.

Ejemplos de este tipo de anión incluyen:

25 trifenil(hidroxifenil)borato

tri(p-tolil)(hidroxifenil)borato

tris(pentafluorofenil)(hidroxifenil)borato

tris(pentafluorofenil)(4-hidroxifenil)borato

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

Particularmente adecuados son aquellos cationes que tienen cadenas alquílicas más largas tales como dihexildecilmetilamonio, dioctadecilmetilamonio, ditetradecilmetilamonio, bis(alquil de sebo hidrogenado)metilamonio y similares.

35 Cocatalizadores de este tipo preferidos particulares son los tris(pentafluorofenil)-4-(hidroxifenil)boratos de alquilamonio. Un cocatalizador particularmente preferido es el tris(pentafluorofenil)(4-hidroxifenil)borato de bis(alquil de sebo hidrogenado)metilamonio.

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

5 Los catalizadores usados para preparar los nuevos copolímeros de la presente invención pueden estar soportados adecuadamente.

Materiales de soporte adecuados incluyen óxidos metálicos inorgánicos o alternativamente se pueden usar soportes poliméricos, por ejemplo polietileno, polipropileno, arcillas, zeolitas, etc.

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

10 El material de soporte se puede someter a un tratamiento térmico y/o un tratamiento químico para reducir el contenido de agua o el contenido de hidroxilo del material de soporte. Típicamente, los agentes de deshidratación químicos son hidruros metálicos, alquilos de aluminio y haluros reactivos. Antes de su uso el material de soporte se puede someter a un tratamiento a de 100°C a 1.000°C y preferiblemente a de 200 a 850°C en una atmósfera inerte bajo presión reducida.

15 Los soportes porosos preferiblemente se pretratan con un compuesto organometálico, preferiblemente un compuesto de organoaluminio y lo más preferiblemente un compuesto de trialquilaluminio en un disolvente diluido.

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

20 Catalizadores particularmente adecuados para el uso en la preparación de los copolímeros de la presente invención son complejos de metaloceno que se han tratado con monómeros polimerizables. Las solicitudes previas de los presentes inventores WO 04/020487 y WO 05/019275 describen composiciones catalíticas soportadas en las que se usa un monómero polimerizable en la preparación del catalizador.

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

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

El monómero polimerizable preferido es el 1-hexeno.

30 El monómero polimerizable se usa adecuadamente en forma líquida o alternativamente se puede usar en un disolvente adecuado. Disolventes adecuados incluyen, por ejemplo, heptano.

El monómero polimerizable se puede añadir al cocatalizador antes de la adición del complejo de metaloceno o alternativamente el complejo se puede pretratar con el monómero polimerizable.

Los nuevos copolímeros de la presente invención se pueden preparar adecuadamente en procedimientos realizados en fase bien de suspensión o bien gaseosa.

35 Un procedimiento en suspensión típicamente usa un diluyente hidrocarbonado inerte y temperaturas de aproximadamente 0°C hasta una temperatura justo por debajo de la temperatura a la que el polímero resultante se vuelve sustancialmente soluble en el medio de polimerización inerte. Disolventes adecuados incluyen tolueno o alcanos tales como hexano, propano o isobutano. Temperaturas preferidas son de aproximadamente 30°C hasta aproximadamente 200°C, pero preferiblemente de aproximadamente 60°C a 100°C. Se usan extendidamente reactores cíclicos en los procedimientos de polimerización en suspensión.

40 Los nuevos copolímeros se preparan lo más adecuadamente en un procedimiento en fase gaseosa.

Procedimientos en fase gaseosa para la polimerización de olefinas, especialmente para la homopolimerización y la copolimerización de etileno y  $\alpha$ -olefinas, por ejemplo 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, son muy conocidos en la técnica.

45 Condiciones de trabajo típicas para la fase gaseosa son de 20°C a 100°C y lo más preferiblemente de 40°C a 85°C con presiones de subatmosféricas a 100 bar.

Procedimientos en fase gaseosa preferidos son los que funcionan en un lecho fluidizado. Procedimientos en fase gaseosa particularmente preferidos son los que funcionan en "modo condensado" que se describen en EP 89691 y EP 699213, siendo el último un procedimiento particularmente preferido.

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

Así, los nuevos copolímeros de la presente invención se pueden preparar adecuadamente mediante la copolimerización de etileno con  $\alpha$ -olefinas que tienen C7 - C12 átomos de carbono.

La  $\alpha$ -olefina más preferida es el 1-octeno.

10 Así, según otro aspecto preferido de la presente invención se proporciona un método para la preparación de copolímeros de etileno y  $\alpha$ -olefinas que tienen C7 - C12 átomos de carbono, que tienen:

(a) una densidad (D) en el intervalo de 0,900 - 0,940 g/cm<sup>3</sup>,

(b) un índice de fundido MI<sub>2</sub> (2,16 kg, 190°C) en el intervalo de 0,01 - 50 g/10 min., y

(c) un módulo elástico de la masa fundida G' (G" = 500 Pa) en el intervalo de 20 a 150 Pa

15 comprendiendo dicho método copolimerizar etileno y la  $\alpha$ -olefina en presencia de un sistema catalítico como el descrito anteriormente en la presente.

La  $\alpha$ -olefina más preferida es el 1-octeno.

20 Los copolímeros son particularmente adecuados para la producción de películas y láminas preparadas usando métodos tradicionales muy conocidos en la técnica. Ejemplos de tales métodos son soplado de película, colada de película y orientación del producto parcialmente cristalizado. Las películas exhiben buen equilibrio de propiedades de capacidad de procesamiento, ópticas y mecánicas y buenas propiedades de sellado térmico.

Los copolímeros son particularmente adecuados para la producción de películas sopladas.

25 La películas exhiben típicamente una resistencia al desgarramiento (MD) de  $\geq 220$  g y más preferiblemente  $\geq 240$  g y una resistencia al desgarramiento (TD)  $\geq 470$  g y más preferiblemente  $\geq 475$  g; donde MD se refiere a la dirección de la máquina y TD es la dirección transversal de la película soplada de un espesor de 25  $\mu$ m.

Las películas exhiben típicamente un impacto de la caída del dardo (DDI) de una película de 25  $\mu$ m de espesor de  $\geq 1.800$  g, y más preferiblemente  $\geq 2.000$  g y lo más preferiblemente  $\geq 2.200$  g.

30 Típicamente, las películas también exhiben un módulo secante al 1% (MD) de  $\geq 200$  MPa y un módulo secante al 1% (TD) de  $\geq 170$  MPa; donde MD se refiere de nuevo a la dirección de la máquina y TD es la dirección transversal de la película soplada.

35 Las películas pueden ser adecuadas para un número de aplicaciones, por ejemplo aplicaciones industriales, de venta al por menor, de envasado de alimentos, de envasado no alimentario y médicas. Ejemplos incluyen películas para bolsas, bolsas para ropa, sacos para comestibles, bolsas para mercancías, bolsas de autoservicio, envoltorios para comestibles húmedos, envoltorio para alimentos, envoltorio estirable para palés, enfardado y envoltura exterior, recubrimientos industriales, sacos de basura, bolsas de gran resistencia, películas agrícolas, recubrimientos para pañales, etc.

Las películas también se pueden utilizar como una película contraíble, una película adherente, una película estirable, una película selladora u otro tipo de película adecuado.

40 Sin embargo, los nuevos copolímeros de la presente invención son particularmente adecuados para el uso en la fabricación de películas sopladas.

Así, según otro aspecto de la presente invención se proporciona una película soplada que comprende un copolímero de etileno y una  $\alpha$ -olefina que tiene de C7 a C12 átomos de carbono, teniendo dicho copolímero:

(a) una densidad en el intervalo de 0,900 - 0,940 g/cm<sup>3</sup>,

(b) un índice de fundido  $MI_2$  (2,16 kg, 190°C) en el intervalo de 0,01 - 50 g/10 min., y

(c) un módulo elástico de la masa fundida  $G'$  ( $G'' = 500$  Pa) en el intervalo de 20 a 150 Pa

en donde dicha película, cuando tiene un grosor de 25  $\mu\text{m}$ , exhibe:

una resistencia al desgarramiento (MD) de  $\geq 220$  g

5 una resistencia al desgarramiento (TD) de  $\geq 470$  g, y

un impacto de caída del dardo (DDI)  $\geq 1800$  g

en donde MD se refiere a la dirección de la máquina y TD es la dirección transversal de la película.

10 Las películas de la presente invención muestran un excelente equilibrio de propiedades de procesamiento, ópticas y mecánicas en comparación con películas preparadas a partir de copolímeros de la técnica anterior, en particular a partir de copolímeros de etileno y 1-hexeno. En particular, las películas sopladas de la presente invención exhiben una excelente combinación de resistencia al desgarramiento MD, resistencia al desgarramiento TD e impacto de caída del dardo.

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

### Ejemplos 1 y 2

15 Se preparó un catalizador soportado según el procedimiento general descrito en las susodichas WO 06/085051 y WO 08/074689. El catalizador comprendía los siguientes componentes:

material de soporte - sílice D984 (Grace-Davison)

metalloceno -  $(C_5Me_4SiMe_2NtBu)Ti(h^4-1,3\text{-pentadieno})$  premezclado con 1-hexeno

activador -  $[N(H)Me(C_{18-22}H_{37-45})_2][B(C_6F_5)_3(p-OHC_6H_4)]$

20 Detalles de la composición final del catalizador eran como sigue:

Parámetro	Catalizador
carga de Ti (mmol/g)	48,2
relación B:Ti	1,07
Al:B (TEA:activador)	1,00
relación hexeno:Ti	35
contenido de Stadis (ppm)	500

### Polimerizaciones

25 La polimerización de etileno y 1-octeno se llevó a cabo continuamente usando el sistema catalítico anterior en un reactor de fase gaseosa de lecho fluidizado de 0,74 m de diámetro con una sección vertical de 7 m. Las condiciones de la polimerización se muestran posteriormente en la Tabla 1 para la preparación de dos copolímeros de etileno/1-octeno y también para la preparación de un copolímero de etileno/1-hexeno como el ejemplo comparativo 3 (CE3).

**TABLA 1**

Condición	Ejemplo 1	Ejemplo 2	CE3
Temperatura de Reacción (°C)	76	80	74
Presión parcial de C <sub>2</sub> (bar)	11,2	12,5	13,0
Presión parcial de H <sub>2</sub> (bar)	0,034	0,035	0,0533
Presión parcial de C <sub>8</sub> (bar)	0,027	0,023	
Presión parcial de C <sub>6</sub> (bar)			0,0857
Presión parcial de C <sub>5</sub> (pentano) (bar)	2,51	2,5	2,4
Tiempo de permanencia (h)	2,9	4,2	6,4
Velocidad de condensación, peso (%)	2,7	1,4	6,0

Características de los Productos

Las características de los productos de los Ejemplos 1 y 2 se muestran posteriormente en la Tabla 2.

5

**TABLA 2**

Propiedad	Ejemplo 1	Ejemplo 2
Densidad sin recocido (g/cm <sup>3</sup> )	0,918	0,918
MI <sub>2</sub> (2,16 kg/190°C)	1,13	1,07
Módulo elástico de la masa fundida G'(G"= 500Pa) Pa	39,9	39,60
Energía de activación de flujo Ea (kJ/mol)	34,1	35,3
CDBI (%)		54,06
Cpf		1,38
Mw/Mn (GPC estándar – no corregida para LCB)	3,0	3,3

**Métodos de prueba**

El índice de fundido (190/2,16) se midió según ISO 1133.

10 La densidad (sin recocido) se midió usando una columna para determinar la densidad según el método ISO 1872/1, excepto que los productos extruidos para el índice de fundido se acondicionaron sobre una placa de plástico durante 30 minutos a 23°C antes de la inmersión en las columnas con gradiente de densidad. Se recogieron 2 muestras y se pusieron en la columna con gradiente de densidad. El valor de la densidad de la muestra que se hundía más profundamente se tomó después de 20 minutos.

15 La densidad (con recocido) se midió usando una columna para determinar la densidad según el método ISO 1872/1, excepto que los productos extruidos para el índice de fundido se recoció en agua a ebullición durante 30 minutos. A continuación, se enfrió en el agua sin calentar adicionalmente durante 60 minutos. Se tomaron 2 muestras, se lavaron con isopropanol y se pusieron en la columna con gradiente de densidad. El valor de la densidad de la muestra que se hundía más profundamente se tomó después de 20 minutos.

Análisis Cromatográfico de Penetración en Gel Estándar para la Determinación de la Distribución del peso molecular (Mw/Mn)

5 Se determinaron la distribución del peso molecular aparente y los promedios asociados, no corregidos para la ramificación de cadena larga, mediante cromatografía de penetración en gel usando un GPCV 2000 de Waters. La adquisición se realiza usando el programa Alliance del mismo proveedor. Los ajustes del aparato eran los siguientes:

Temperatura de la columna: 150°C

Temperatura del inyector: 150°C

Temperatura de la bomba: 50°C

Volumen de inyección: 217,5 ml

10 Tiempo de elución: 60 min.

Eluyente: 1,2,4-Triclorobenceno estabilizado con BHT al 0,05%

Caudal: 1 ml/min.

Grupo de columnas: 2 Shodex AT806MS + 1 Waters HT2 con un número de platos (a la altura media) típicamente de 26.000

15 Detector: refractómetro diferencial

Antes de la elución, las muestras de polietileno se disolvieron a 150°C durante 2 horas con agitación en 1,2,4-triclorobenceno estabilizado con BHT al 0,05%. La concentración de polietileno es 0,1% p/p.

Se construyó una calibración relativa usando patrones de poliestireno estándar. El peso molecular y las concentraciones de la solución se listan en la tabla posterior.

Patrón de PS (número de viales)	Peso molecular (PS)	Polidispersidad (PD)	Masa (mg) para 30 ml de disolvente
1	76.600	1,03	34,125
2	3.900.000	1,05	6,75
	50.400	1,03	42,75
3	1.950.000	1,04	8,625
	30.300	1,02	42,75
4	995.000	1,04	8,625
	21.000	1,02	42,75
5	488.400	1,05	17,25
	9.860	1,02	51,375
6	195.000	1,02	25,5
	2.100	1,05	68,25

20

El volumen de elución, V, se registró para cada uno de los patrones de PS.

## ES 2 540 067 T3

El peso molecular del PS se convirtió en equivalente de PE usando las siguientes constantes de Mark Houwink:

$$\alpha_{PS} = 0,67 \quad K_{PS} = 0,000175$$

$$\alpha_{PE} = 0,706 \quad K_{PE} = 0,00051$$

5 La curva de calibración  $Mw_{PE} = f(V)$  se ajustó a continuación con una 3ª ecuación polinómica. Todos los cálculos se realizaron con el programa Millennium 32 de Waters.

Esta calibración se ha verificado frente al polietileno BRPE0 certificado por NIST, siendo los valores obtenidos 53.000 para  $Mw$  y 19.000 para  $Mn$ .

10 Se llevan a cabo medidas reológicas dinámicas, según ASTM D 4440, en un reómetro dinámico (p. ej., ARES) con placas paralelas de 25 mm de diámetro de un modo dinámico bajo una atmósfera inerte. Para todos los experimentos, el reómetro ha sido térmicamente estable a 190°C durante al menos 30 minutos antes de insertar la muestra moldeada por compresión apropiadamente estabilizada (con aditivos antioxidantes) sobre las placas paralelas. A continuación, las placas se cierran con una fuerza normal positiva registrada sobre el medidor para asegurar un buen contacto. Después de aproximadamente 5 minutos a 190°C, las placas se comprimen ligeramente y el polímero sobrante en la circunferencia de las placas se recorta. Se dejan 10 minutos adicionales para la estabilidad térmica y para que la fuerza normal disminuya de nuevo hasta cero. Esto es, todas las medidas se llevan a cabo después de que las muestras se hayan equilibrado a 190°C durante aproximadamente 15 minutos y se realizan bajo atmósfera de nitrógeno completa.

20 Se llevan a cabo inicialmente dos experimentos de barrido de deformaciones (SS, por sus siglas en inglés) a 190°C para determinar la deformación viscoelástica lineal que generaría una señal de torsión que fuera mayor de 10% de la escala inferior del transductor, a lo largo de todo el intervalo de frecuencias (p. ej. de 0,01 a 100 rad/s). El primer experimento de SS se lleva a cabo con una frecuencia aplicada baja de 0,1 rad/s. Esta prueba se usa para determinar la sensibilidad de la torsión a baja frecuencia. El segundo experimento de SS se lleva a cabo con una frecuencia aplicada alta de 100 rad/s. Esto es para asegurar que la deformación aplicada seleccionada esté perfectamente dentro de la región viscoelástica lineal de polímero de modo que las medidas reológicas oscilatorias no induzcan cambios estructurales del polímero durante la prueba. Además, se lleva a cabo un experimento de barrido de tiempo (TS, por sus siglas en inglés) con una frecuencia aplicada baja de 0,1 rad/s a la deformación seleccionada (que se determinaba mediante los experimentos de SS) para verificar la estabilidad de la muestra durante la prueba.

### Medida del Módulo Elástico de la Masa Fundida $G'$ ( $G'' = 500$ Pa) a 190°C:

30 Se lleva a cabo a continuación el experimento de barrido de frecuencias (FS, por sus siglas en inglés) a 190°C usando el nivel de deformación apropiadamente seleccionado anterior y los datos reológicos dinámicos así medidos se analizan a continuación usando el programa del reómetro (a saber., programa Rheometrics RHIOS V4.4 u Orchestrator) para determinar el módulo elástico de la masa fundida  $G'$  ( $G'' = 500$  Pa) a un valor de referencia constante (500 Pa) del módulo viscoso de la masa fundida ( $G''$ ).

### Medida de la Energía de Activación del Flujo ( $E_a$ )

35 Se midieron a continuación las propiedades reológicas dinámicas en masa (p. ej.,  $G'$ ,  $G''$  y  $\eta^*$ ) de todos los polímeros a 170°, 190° y 210°C. A cada temperatura, se realizaron exploraciones como una función de la frecuencia de cizallamiento angular (de 100 a 0,01 rad/s) con una deformación por cizallamiento constante determinada apropiadamente mediante el procedimiento anterior.

40 A continuación, se analizaron los datos reológicos dinámicos usando el programa Rheometrics. Se seleccionaron las siguientes condiciones para la superposición tiempo-temperatura (t-T) y la determinación de las energías de activación del flujo ( $E_a$ ) según una ecuación de Arrhenius,  $a_T = \exp(E_a/kT)$ , que relaciona el factor de desplazamiento ( $a_T$ ) con la  $E_a$ :

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

Temperatura de Referencia: 190°C

45 Modo de Desplazamiento: 2D (es decir, desplazamientos horizontal y vertical)

Precisión del Desplazamiento: Alta

Modo de Interpolación: Ranura

Determinación de CDBI (según se Determina mediante Fraccionación por Elución con Aumento de la Temperatura (TREF)).

5 La fraccionación por elución con aumento de la temperatura (TREF), según se describe, por ejemplo, en Wild y cols., J. Poly. Sci., Poly. Phys. Ed., vol. 20, p. 441 (1982), es una técnica usada para el análisis de la distribución (composición) de comonomero en polímeros semicristalinos y más específicamente para el análisis de la distribución de ramificaciones de cadena corta (SCBD) en polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) y la tacticidad en polipropileno (PP).

10 En particular, la curva de distribución de solubilidades por TREF para un copolímero se puede usar fácilmente para determinar un "índice de amplitud de la distribución de la composición" ("CDBI") que se ha definido (p. ej., en la Patente de EE. UU. N° 5206075 y la publicación PCT WO93/03090) como una medida de la distribución de la composición. La curva de distribución de solubilidad es una gráfica de la fracción en peso del copolímero que se solubiliza como una función de la temperatura. A continuación, ésta se convierte en una curva de fracción en peso frente a distribución de composición, donde el CDBI se determina estableciendo el porcentaje en peso de una muestra que tiene un contenido de comonomero dentro de 50% del contenido de comonomero mediano a cada lado de la mediana. También se supone comúnmente que todas las fracciones tienen  $M_n \geq 15.000$  en la medida del CDBI para simplificar la correlación de la composición con la temperatura de elución.

El aparato de TREF fue suministrado por PolymerChar Company con los siguientes componentes:

20 ○ Un horno especial para llevar a cabo las elevaciones de temperatura de cristalización y elución. Un horno Agilent GC 7890 que está dividido en dos partes: el horno superior (en el que se instalan las válvulas Valco, un detector de vapor) y el horno principal en el que se instalan los cinco recipientes de 60 ml así como la columna de TREF. Las muestras de polímero se disuelven en estos recipientes.

○ La columna de TREF, tamaño: 7,8 mm (diámetro interno) x 15 cm (longitud), rellena con cuentas de acero inoxidable (columna de HPLC).

25 ○ Un detector de infrarrojos.

○ Un dispensador (jeringa de 25 ml).

○ Una bomba de la serie Agilent Isocratic 1200.

○ Una botella de disolvente de 2,5 l (TCB).

○ Una botella para residuo de 2,5 l para el disolvente contaminado.

30 ○ Un ordenador con el programa desarrollado por PolymerChar para programar el análisis, para la adquisición y el procesamiento de datos.

<u>Equipo</u>	
Tamaño de la columna (mm)	7,8 (diámetro) x 150 (longitud)
Disolvente	TCB
Cuentas de relleno	Acero inoxidable
Detector	IR
Longitud de onda (µm)	3,42

(continuación)

<u>Preparación de las muestras</u>	
Concentración de la solución de PE (mg/ml)	3,2
Volumen inyectado a la columna (ml)	0,4
Temperatura de disolución (°C)	150
<u>Etapa de cristalización</u>	
Intervalo de temperatura (°C)	95 - 35
Velocidad de cristalización (°C/min)	0,5
Tiempo de recocido (min.)	20 min. a 35°C
<u>Etapa de elución</u>	
Velocidad de elución (ml/min.)	0,5 (continua)
Intervalo de temperatura (°C)	35 - 120

Determinación de Cpf

(a) Distribución de Comonomero o Ramificaciones de Cadena Corta (SCB) mediante GPC/FTIR

5 Medida del Contenido de Comonomero (SCB) frente al Peso Molecular

El contenido de comonomero como una función del peso molecular se midió acoplado un espectrómetro infrarrojo con transformación de Fourier (FTIR) Nicolet ESP Protégé 460 con un cromatógrafo de penetración en gel (GPC) de Polymer Laboratories (PL 210) con un conducto de transferencia térmicamente controlado a 160°C. Los ajustes, la calibración y el funcionamiento de este sistema junto con el método para el tratamiento de datos se resumen posteriormente:

10

Preparación de una solución de polímero (en una unidad calentadora con agitación constante)

- o Concentración de Polímero: 2 g/l (20 mg en un vial de 10 ml)
- o Disolvente: 1,2,4-triclorobenceno «seco» de Biosolve y estabilizado con BHT (Ionol CP) en 0,2 g/l
- o Temperatura de disolución: 160 °C
- 15 o Duración: 1 h (30 minutos sin agitación y 30 minutos con agitación a 150 revoluciones/minuto)

Condiciones de GPC (PL 210 Polymer Laboratories)

- o Grupo de columnas: 2 PL mixed-B (30 cm de longitud 30; cuentas de 10 µm; 5 µm sinterizadas)
- o Fase Móvil: 1,2,4-triclorobenceno «seco» de Biosolve y no estabilizado
- o Temperatura del horno: 160°C
- 20 o Caudal: 1 ml/ min.
- o Volumen de Inyección: 500 µl
- o Temperatura del conducto de transferencia: 160 °C.

Espectrómetro de FTIR (Nicolet Protégé 460)

Célula de flujo comercializada por PL Laboratories e introducida en el espectrómetro Nicolet:

- Volumen de la célula de flujo: 70 ml
- Recorrido de la célula de flujo: 1 mm
- 5 ○ Ventana de la célula de flujo: fluoruro cálcico
- Detector de FTIR: InSb enfriado mediante nitrógeno líquido
- Número de exploraciones: 16
- Resolución:  $4 \text{ cm}^{-1}$
- Intervalo espectral:  $3.000 \text{ a } 2.700 \text{ cm}^{-1}$

10 Programa informático

Programa de adquisición de espectros: OMNIC (versión 6.0) de Thermo-Nicolet Programa de explotación: CIRRUS de Polymer Laboratories (Cirrus GPC/multidetector 2001-2003).

Calibración

15 Los pesos moleculares aparentes, y los promedios y la distribución asociados, no corregidos para la ramificación de cadena larga, se determinaron mediante cromatografía de penetración en gel usando un PL210, con 2 PL mixed-B y un detector de FTIR (InSb). El disolvente usado era 1,2,4-triclorobenceno a  $160^\circ\text{C}$ , que se estabiliza con BHT, de 0,2 g/litro de concentración, y se filtra con un filtro de plata de Osmonics Inc. de  $0,45 \mu\text{m}$ . Se prepararon soluciones de polímero de 2,0 g/litro de concentración a  $160^\circ\text{C}$  durante una hora solamente con remoción en los últimos 30 minutos. El volumen de inyección nominal se fijó a 500 ml y el caudal nominal era 1 ml/min.

20 Se construyó una calibración relativa usando 10 patrones de poliestireno lineal de peso molecular estrecho:

Patrón de PS	Peso Molecular
1	7.500.000
2	2.560.000
3	841.700
4	280.500
5	143.400
6	63.350
7	31.420
8	9.920
9	2.930
10	580

El volumen de elución,  $V$ , se registró para cada uno de los patrones de PS. El peso molecular del PS se convirtió a continuación en equivalente de PE usando los siguientes parámetros de Mark Houwink  $k_{ps} = 1,21 \times 10^{-4}$ ,  $\alpha_{ps} = 0,707$ ,  $k_{pe} = 3,92 \times 10^{-4}$ ,  $\alpha_{pe} = 0,725$ . La curva de calibración  $Mw_{PE} = f(V)$  se ajustó a continuación con una ecuación lineal de

primer orden.

Calibración IR para Ramificación de Cadena Corta (SCB)

El modelo quimiométrico empleado dentro de los programas de Polymer Laboratories (p. ej., CIRRUS, GPC/Multidetector) implicaba la calibración del detector de FTIR usando patrones, incluyendo los siguientes:

Patrón	CH <sub>3</sub> /1000 C
CF24-7	15,4
CF24-10	11,1
CF 25-24	9,4
CF25-1	1,3
CF25-3	2,7
CF25-5	3,7
CF25-6	4,2

5

A fin de caracterizar el grado hasta el que se concentra el comonomero en la parte de alto peso molecular del polímero, se usaron los datos de GPC/FTIR para calcular un parámetro denominado factor de reparto del comonomero, C<sub>pf</sub>.

(b) Factor de Reparto del Comonomero (C<sub>pf</sub>)

- 10 El factor de reparto del comonomero (C<sub>pf</sub>) se calcula partir de los datos de GPC/FTIR, como se ha descrito previamente en WO 97/44371 que se incorpora en la presente mediante referencia. Caracteriza la relación del contenido de comonomero promedio de las fracciones de peso molecular superior con el contenido de comonomero promedio de las fracciones de peso molecular inferior. El peso molecular superior e inferior se define como el que está por encima o por debajo del peso molecular mediano, respectivamente, esto es, la distribución de peso molecular está dividida en dos partes de igual peso. El C<sub>pf</sub> se calcula a partir de la siguientes Ecuación:
- 15

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

- 20 donde c<sub>i</sub> es el contenido de comonomero en fracción molar y w<sub>i</sub> es la fracción en peso normalizada según se determina por GPC/FTIR para los n puntos de datos de FTIR por encima del peso molecular mediano. c<sub>j</sub> es el contenido de comonomero en fracción molar y w<sub>j</sub> es la fracción en peso normalizada según se determina mediante GPC/FTIR para los m puntos de datos de FTIR por debajo del peso molecular mediano. Solamente las fracciones en peso w<sub>i</sub> o w<sub>j</sub> que tienen valores del contenido de comonomero en fracción molar asociados se usan para calcular el C<sub>pf</sub>. Para un cálculo válido, se requiere que n y m sean mayores que o igual a 3. Los datos de FTIR correspondientes a las fracciones de peso molecular por debajo de 5.000 no se incluyen en el cálculo debido a las

incertidumbres presentes en tales datos.

Características de las Películas

5 Se prepararon películas sopladas de 25 µm de grosor a partir de los copolímeros preparados en los ejemplos anteriores 1 y 2 de la invención. Los detalles de las condiciones de extrusión y las propiedades mecánicas y ópticas de las películas resultantes se dan posteriormente en la Tabla 3. Películas comparativas basadas en los ejemplos 5 y 6 de WO 08/074689 (CE1 y CE2) y también CE3 descrito anteriormente se muestran posteriormente en la Tabla 4.

10 La resistencia al impacto de caída del dardo (DDI) se midió mediante ASTM D1709-98 (Método A), usando un cabezal para dardos de 60 g Tufnol (Carp Brand para BS.6128) y el diámetro de los pesos incrementales es igual al diámetro del cabezal para dardos (38,10 mm), la turbidez mediante ASTM D1003, el brillo (45°) mediante ASTM D2457, la resistencia al desgarramiento (Elmendorf) mediante ASTM 1922, las propiedades de tracción y el módulo secante (1%) según ISO 1184.

**TABLA 3**

<b>Copolímero</b>	<b>Ejemplo 1</b>	<b>Ejemplo 2</b>
Densidad sin recocido (pellas) g/cm <sup>3</sup>	0,918	0,918
MI (2,16) g/10 min. (pellas)	1,13	1,07
<u>Parámetros de extrusión</u>		
Presión de la masa fundida (bar)	221	227
Temperatura de la masa fundida (°C)	216	215
Carga del motor (A)	80	73
Velocidad del tornillo (rpm)	55	58
Temperatura del aire (°C)	24	19
Rendimiento específico (calculado a partir del rendimiento/la carga del motor (kg/h/A))	0,63	0,68
<u>Propiedades mecánicas</u>		
Impacto de caída del dardo (g)	2075	2208
Resistencia al desgarramiento de Elmendorf (g)	MD	243
	TD	485
Esfuerzo de tracción en el límite elástico (MPa)	MD	10,8
	TD	10,9
Esfuerzo de tracción en la rotura (MPa)	MD	65,7
	TD	66,8
Alargamiento en la rotura (%) (MPa)	MD	570
	TD	678

ES 2 540 067 T3

Copolímero		Ejemplo 1	Ejemplo 2
Módulo secante 1% (MPa)	MD	210	
	TD	178	
<u>Propiedades ópticas</u>			
Turbidez (%)		11,3	10,2
Brillo 45° (%)		51,5	58,3

**TABLA 4**

Copolímero		CE 1	CE 2	CE3
Densidad con recocido (pellas) g/cm <sup>3</sup>		0,921	0,919	0,918*
MI (2,16) g/10 min. (pellas)		1,3	1,24	2,00
<u>Parámetros de extrusión</u>				
Presión de la masa fundida (bar)		163	184	190
Temperatura de la masa fundida (°C)		216	216	197
Carga del motor (A)		70	76	71
Velocidad del tornillo (rpm)		54	54	55
Temperatura del aire (°C)		18	18	21
Rendimiento específico (calculado a partir del rendimiento/la carga del motor (kg/h/A))		0,71	0,66	0,70
<u>Propiedades mecánicas</u>				
Impacto de caída del dardo (g)				
Resistencia al desgarramiento de Elmendorf (g)		1550	1707	1602
	MD	235	216	284
Esfuerzo de tracción en el límite elástico (MPa)	TD	470	445	519
	MD	10,9	9,6	
Esfuerzo de tracción en la rotura (MPa)	TD	10,3	9,7	
	MD	64,9	66,0	
Alargamiento en la rotura (%) (MPa)	TD	60,8	60,5	
	MD	588	566	
Módulo secante 1% (MPa)	TD	697	669	
	MD	164	155	

## ES 2 540 067 T3

Copolímero	CE 1	CE 2	CE3
<u>Propiedades ópticas</u> <span style="float: right;">TD</span>	168	166	
Turbidez (%)			
Brillo 45° (%)	8,8	6,0	20,0
Densidad sin recocido (pellas) g/cm <sup>3</sup>	62	69	53,5
*Nota: la densidad presentada para el CE3 es sin recocido			

### Extrusora y características de la extrusión

#### Extrusora:

CMG (Costruzione Meccaniche Gallia) 1200 TSA

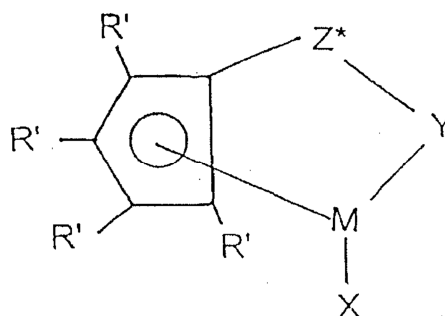
- 5 Diámetro del tornillo 55 mm
- Relación L/D del tornillo 30
- Diámetro/hueco de la boquilla 150/2,2 mm
- Apilamiento de tamices plano

#### Extrusión:

- 10 Perfil de temperatura:
- Tornillo 200/210/210/210/210°C
- Boquilla 210/210/220/225°C
- Rendimiento 50 kg/h
- Velocidad de salida 30 m/min
- 15 Relación de soplado 2,5:1
- Altura de la línea de escarchado 430 mm
- Grosor de la película 25 mm

**REIVINDICACIONES**

1. Un copolímero de etileno y una  $\alpha$ -olefina que tiene de C7 a C12 átomos de carbono, teniendo dicho copolímero
- (a) una densidad (D) en el intervalo de 0,900 - 0,940 g/cm<sup>3</sup>,
- (b) un índice de fundido MI<sub>2</sub> (2,16 kg, 190°C) en el intervalo de 0,01 - 50 g/10 min.,
- 5 (c) un módulo elástico de la masa fundida G' (G" = 500 Pa) en el intervalo de 20 a 150 Pa, y
- (d) una resistencia al desgarramiento (MD) de  $\geq 220$  g
- una resistencia al desgarramiento (TD) de  $\geq 470$  g, y
- un impacto de caída del dardo (DDI) de  $\geq 1.800$  g
- de una película soplada que tiene un grosor de 25  $\mu$ m producida a partir del copolímero, donde MD se refiere a la
- 10 dirección de la máquina y TD es la dirección transversal de la película soplada.
2. Un copolímero según la reivindicación 1, en donde el copolímero tiene un índice de amplitud de la distribución de composición (CDBI) en % que satisface la ecuación
- $$CDBI \leq (- 192D + 241,5).$$
3. Un copolímero según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que tiene un factor de reparto del
- 15 comonomero Cpf  $\geq 1,20$ .
4. Un copolímero según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la densidad (D) está en el intervalo de 0,910 - 0,935 y preferiblemente en el intervalo de 0,915 - 0,925.
5. Un copolímero según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el índice de fundido MI<sub>2</sub> está en el intervalo de 0,05 - 20 g/10 min. y preferiblemente en el intervalo de 0,5 - 5 g/10 min.
- 20 6. Un copolímero según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el impacto de caída del dardo (DDI) es  $\geq 2.000$  g y preferiblemente  $\geq 2.200$  g.
7. Un copolímero según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el módulo elástico de la masa fundida G' (G" = 500 Pa) en el intervalo de 35 a 80 Pa y preferiblemente en el intervalo de 35 - 45 Pa.
- 25 8. Un copolímero según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que tiene una energía de activación de flujo (Ea) en el intervalo de 28 - 45 kJ/mol.
9. Un copolímero según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la distribución del peso molecular (MWD) está en el intervalo de 2,5 - 4,5 y preferiblemente en el intervalo de 3,0 - 4,0.
10. Un copolímero según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la  $\alpha$ -olefina es 1-octeno.
- 30 11. Un copolímero según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, preparado mediante polimerización en presencia de un sistema catalítico de metaloceno.
12. Un copolímero según la reivindicación 11, en el que el sistema catalítico de metaloceno comprende un complejo de monociclopentadienilmetaloceno.
13. Un copolímero según la reivindicación 12, en el que el complejo de metaloceno tiene la fórmula general:



en la que

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

X es un grupo dieno unido por  $\eta^4$  neutro que tiene hasta 30 átomos que no son hidrógeno, que forma un complejo  $\pi$  con M;

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

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

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

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

- 15 R\* hasta 10 átomos que no son hidrógeno, y, opcionalmente, dos grupos R\* procedentes de Z\* (cuando R\* no es hidrógeno) o un grupo R\* procedente de Z\* y un grupo R\* procedente de Y forman un sistema anular.

14. Un copolímero según la reivindicación 11, en el que la polimerización se realiza en fase gaseosa.

15. Un copolímero según la reivindicación 14, en el que la polimerización en fase gaseosa se realiza en un reactor de lecho fluidizado.

- 20 16. Una película que comprende un copolímero de etileno y una  $\alpha$ -olefina que tiene de C7 a C12 átomos de carbono según cualquiera de las reivindicaciones precedentes.

17. Una película soplada que comprende un copolímero de etileno y una  $\alpha$ -olefina que tiene de C7 a C12 átomos de carbono, teniendo dicho copolímero:

(a) una densidad en el intervalo de 0,900 - 0,940  $\text{g/cm}^3$ ,

(b) un índice de fundido  $\text{MI}_2$  (2,16 kg, 190°C) en el intervalo de 0,01 - 50 g/10 min., y

- 25 (c) un módulo elástico de la masa fundida G' ( $G''= 500$  Pa) en el intervalo de 20 a 150 Pa

en donde dicha película, cuando tiene un grosor de 25  $\mu\text{m}$ , exhibe:

una resistencia al desgarramiento (MD) de  $\geq 220$  g

una resistencia al desgarramiento (TD) de  $\geq 470$  g, y

un impacto de caída del dardo (DDI)  $\geq 1.800$  g

- 30 en donde MD se refiere a la dirección de la máquina y TD es la dirección transversal de la película.

18. Una película soplada según la reivindicación 17, en la que la  $\alpha$ -olefina es 1-octeno.