



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 268 724**

51 Int. Cl.:
C08F 210/02 (2006.01)
C08F 210/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **97904867 .5**
86 Fecha de presentación : **22.01.1997**
87 Número de publicación de la solicitud: **0876411**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **11.11.1998**

54 Título: **Polímeros de etileno de peso molecular ultrabajo.**

30 Prioridad: **22.01.1996 US 10403 P**
13.11.1996 US 30894 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.03.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.03.2007

73 Titular/es: **DOW GLOBAL TECHNOLOGIES Inc.**
Washington Street, 1790 Building
Midland, Michigan 48674, US

72 Inventor/es: **Finlayson, Malcolm, F.;**
Garrison, Craig, C.;
Guerra, Ralph, E.;
Guest, Martin, J.;
Kolthammer, Brian, W., S.;
Parikh, Deepak, R. y
Ueligger, Steven, M.

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

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

Polímeros de etileno de peso molecular ultrabajo.

El tema de la invención se refiere a polímeros de etileno que tienen un peso molecular ultrabajo, evidenciado por un bajo peso molecular medio numérico. En particular, el tema de la invención se refiere a polímeros de etileno que tienen un peso molecular medio numérico, determinado por cromatografía de permeación sobre gel, no mayor que 11.000.

El documento US-A-3.645.992 describe copolímeros homogéneos lineales de etileno y olefinas preparados usando un catalizador soluble de vanadio. En él, los copolímeros homogéneos se definen como polímeros en los que el comonómero está distribuido aleatoriamente dentro de una molécula dada, y en los que todas las moléculas del copolímero tienen la misma relación etileno a copolímero. Los copolímeros homogéneos descritos tienen un peso molecular moderadamente alto. Por ejemplo, como se expone en los Ejemplos, los copolímeros homogéneos tienen un índice de fusión, medido de acuerdo con ASTM D-1238, desde menos que 0,1 hasta menos que 25 g/10 min.

Los documentos US-A-5.272.236 y US-A-5.278.272 describen copolímeros de etileno y olefinas sustancialmente lineales preparados usando un catalizador de polimerización de sitio único. Los copolímeros sustancialmente lineales descritos se caracterizan por tener de 0,01 a 3 ramificaciones de cadena larga por 1000 átomos de carbono. A diferencia de los copolímeros homogéneos del documento US-A-3.645.992, los copolímeros sustancialmente lineales descritos se caracterizan por una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) que es independiente de la I_{10}/I_2 , medida de acuerdo con ASTM D-1238.

Se conocen en la técnica polímeros de etileno de peso molecular ultrabajo fluibles, para su uso como aditivos de aceites. Por ejemplo, la solicitud de patente internacional WO-A-9419436 (Solicitud PCT PCT/US93/12193) describe copolímeros de etileno/buteno que tienen un peso molecular medio numérico entre 1500 y 7500, preparados usando un catalizador metalocénico de bisciclopentadienilo. Se dice que tales polímeros exhiben un punto de fluidez de -30°C o menos, determinado por el Método ASTM N° D97. Como se expone en la solicitud de patente internacional WO-A-9419436, los polímeros que exhiben tales puntos de fluidez bajos no afectan de manera adversa al punto de fluidez de un lubricante al cual se añaden.

Hasta ahora no se conocen polímeros de etileno no fluibles que tengan una distribución estrecha de pesos moleculares, esto es, una M_w/M_n menor que 2,5, y un peso molecular ultrabajo, evidenciado por un peso molecular medio numérico (M_n) no mayor que 11.000. La industria encontraría ventajas en tales polímeros para el uso en formulaciones adhesivas, y como sustitutos de ceras, modificadores de tintas, modificadores de aceites, modificadores de la viscosidad, fibras, auxiliares de procesos, sellantes o masillas.

Por consiguiente, la presente invención proporciona un interpolímero homogéneo de

(a) etileno con

(b) al menos un comonómero seleccionado entre dienos conjugados o no conjugados, polienos, propeno, isobuteno, 1-buteno, 3-metil-1-penteno, 1-octeno, estireno, estirenos sustituidos con alquilo, tetrafluoroetileno, vinilbenzo-ciclobuteno, 1,4-hexadieno, y nafténicos

polímero etilénico que se caracteriza por tener:

un peso molecular medio numérico (M_n) (determinado por cromatografía de permeación sobre gel) no mayor que 11.000;

un índice de fusión (I_2) a 190°C (calculado de acuerdo con la fórmula

$$I_2 = 3,6126(10^{\log(\eta) - 6,6928 \cdot 1,1363}) - 9,3185,$$

donde η es la viscosidad de fusión en centipoise a 177°C) mayor que 1000;

una distribución de pesos moleculares, M_w/M_n , determinada por cromatografía de permeación sobre gel, de 1,5 a 2,5;

una densidad menor que 0,900 g/cm³; y

un punto de fluidez (determinado por ASTM D-97) mayor que 25°C.

Los polímeros etilénicos homogéneos de peso molecular ultrabajo, no fluibles, de la invención se pueden preparar haciendo reaccionar etileno y dicho comonómero etilénicamente insaturado a una temperatura de reacción de al menos 80°C en presencia de un catalizador de geometría impedida. Las realizaciones ejemplares de la invención reivindicada se exponen más extensamente en la descripción detallada expuesta a continuación.

ES 2 268 724 T3

La Figura 1(A) es una representación simplificada de los rasgos de una micrografía electrónica de transmisión de un copolímero homogéneo de etileno/1-octeno que tiene una densidad de 0,86 a 0,88 g/cm³ y un I₂ de 1 g/10 min;

La Figura 1(B) es una representación simplificada de los rasgos de una micrografía electrónica de transmisión de un copolímero homogéneo de etileno/1-octeno que tiene una densidad de 0,88 a 0,91 g/cm³ y un I₂ de 1 g/10 min;

La Figura 1(C) es una representación simplificada de los rasgos de una micrografía electrónica de transmisión de un copolímero homogéneo de etileno/1-octeno que tiene una densidad de 0,91 a 0,93 g/cm³ y un I₂ de 1 g/10 min;

La Figura 1(D) es una representación simplificada de los rasgos de una micrografía electrónica de transmisión de un copolímero homogéneo de etileno/1-octeno que tiene una densidad mayor que 0,95 g/cm³ y un I₂ de 1 g/10 min;

La Figura 2(A) es una micrografía electrónica de transmisión, a un aumento de 90.000 veces, de un copolímero homogéneo de etileno/1-octeno que tiene una densidad de 0,855 g/cm³ y un I₂ de 0,5 g/10 min;

La Figura 2(B) es una micrografía electrónica de transmisión, a un aumento de 90.000 veces, del polímero de peso molecular ultrabajo del Ejemplo 1 (un copolímero de etileno/1-octeno que tiene una densidad de 0,855 g/cm³, un Mn de 4.600, y una viscosidad en estado fundido a 177°C de 350 centipoise (mPa.s));

La Figura 3(A) es una micrografía electrónica de transmisión, a un aumento de 90.000 veces, del polímero del Ejemplo Comparativo D (un copolímero de etileno/1-octeno sustancialmente lineal que tiene una densidad de 0,870 g/cm³ y un I₂ de 1 g/10 min);

La Figura 3(B) es una micrografía electrónica de transmisión, a un aumento de 90.000 veces, del polímero del Ejemplo Comparativo C2 (un copolímero de etileno/1-octeno que tiene una densidad de 0,875 g/cm³ y un I₂ de 246 g/10 min);

La Figura 3(C) es una micrografía electrónica de transmisión, a un aumento de 90.000 veces, del polímero de peso molecular ultrabajo del Ejemplo 2 (un copolímero de etileno/1-octeno que tiene una densidad de 0,871 g/cm³, un Mn de 9.100, y una viscosidad en estado fundido a 177°C de 4200 centipoise (mPa.s));

La Figura 3(D) es una micrografía electrónica de transmisión, a un aumento de 90.000 veces, del polímero de peso molecular ultrabajo del Ejemplo 3 (un copolímero de etileno/1-octeno que tiene una densidad de 0,870 g/cm³, un Mn de 4.200, y una viscosidad en estado fundido a 177°C de 355 centipoise (mPa.s));

La Figura 4(A) es una micrografía electrónica de transmisión, a un aumento de 90.000 veces, del polímero de peso molecular ultrabajo del Ejemplo 4 (un copolímero de etileno/1-octeno que tiene una densidad de 0,897 g/cm³, un Mn de 8.700, y una viscosidad en estado fundido a 177°C de 5200 centipoise (mPa.s));

La Figura 4(B) es una micrografía electrónica de transmisión, a un aumento de 90.000 veces, del polímero de peso molecular ultrabajo del Ejemplo 17 (un copolímero de etileno/1-octeno que tiene una densidad de 0,890 g/cm³, un Mn de 4500, y una viscosidad en estado fundido a 177°C de 350 centipoise (mPa.s));

La Figura 8 es una micrografía electrónica de transmisión, a un aumento de 90.000 veces, del polímero de peso molecular ultrabajo del Ejemplo 13 (un copolímero de etileno/1-octeno que tiene una densidad de 0,868 g/cm³ y una viscosidad en estado fundido a 177°C de 5290 centipoise (mPa.s));

La Figura 9 es una micrografía electrónica de transmisión, a un aumento de 90.000 veces, del polímero de peso molecular ultrabajo del Ejemplo 14 (un copolímero de etileno/1-octeno que tiene una densidad de 0,887 g/cm³ y una viscosidad en estado fundido a 177°C de 5000 centipoise (mPa.s));

La Figura 10 es un gráfico de barras que representa la población de lamelas que tienen longitudes en los intervalos indicados para los copolímeros de etileno/octeno para los que se exponen las micrografías electrónicas de transmisión en las Figuras 3(A), 3(B), 3(C), y 3(D), determinado por análisis digital de imágenes;

La Figura 11 es un gráfico de barras que representa la frecuencia de lamelas que tienen longitudes en los intervalos indicados para los copolímeros de etileno/1-octeno para los que se exponen las micrografías electrónicas de transmisión en las Figuras 3(A), 3(B), 3(C), y 3(D), esto es, el porcentaje de lamelas totales que tienen longitudes en los intervalos indicados, determinado por análisis digital de imágenes.

La Figura 12 es una compilación de las curvas de fusión, determinadas por calorimetría de barrido diferencial, para los copolímeros de etileno/1-octeno para los que se exponen las micrografías electrónicas de transmisión en las Figuras 3(A), 3(B), 3(C), y 3(D);

La Figura 13 es una compilación de las curvas de cristalización, determinadas por calorimetría de barrido diferencial, para los copolímeros de etileno/1-octeno para los que se exponen las micrografías electrónicas de transmisión en las Figuras 3(A), 3(B), 3(C), y 3(D);

ES 2 268 724 T3

La Figura 14 es una compilación de las curvas de fusión, determinadas por calorimetría de barrido diferencial, para los copolímeros de etileno/1-octeno de los Ejemplos Comparativos G y H y de los Ejemplos 8 y 10;

La Figura 15 es una compilación de las curvas de cristalización, obtenidas por calorimetría de barrido diferencial, para los copolímeros de etileno/1-octeno de los Ejemplos Comparativos G y H y de los Ejemplos 8 y 10;

La Figura 16 es una representación del tanto por ciento total de cristalinidad de copolímeros de etileno/1-octeno y etileno/1-butenos de la invención frente a la densidad de tales copolímeros.

A menos que se indique lo contrario, se van a emplear los siguientes procedimientos de ensayo:

La densidad se mide según la norma ASTM D-792. Las muestras se recocieron en condiciones ambientales durante 24 horas antes de que se realizase la medida.

El índice de fusión (I_2), se mide de acuerdo con la norma ASTM D-1238, condición 190°C/2,16 kg (formalmente conocida como "Condición (E)").

El peso molecular se determina usando cromatografía de permeación sobre gel (GPC) en una unidad cromatográfica Waters de alta temperatura, 150°C, equipada con tres columnas de porosidad mixta (Laboratorios Polymer 103, 104, 105, y 106), que funcionan a una temperatura de sistema de 140°C. El disolvente es 1,2,4-triclorobenceno, del cual se preparan disoluciones de 0,3 por ciento en peso de las muestras por inyección. El caudal es 1,0 ml/min y el tamaño de la inyección es 100 microlitros.

La determinación del peso molecular se deduce usando patrones de poliestireno de distribución estrecha de pesos moleculares (de Laboratorios Polymer) junto con sus volúmenes de elución. Los pesos moleculares de polietileno equivalentes se determinan usando los coeficientes apropiados de Mark-Houwink para polietileno y poliestireno (como describen Williams y Ward en Journal of Polymer Science, Polymer Letters, Vol. 6, p. 621, 1968) para derivar la siguiente ecuación:

$$M_{\text{polietileno}} = a * (M_{\text{poliestireno}})^b$$

En esta ecuación, $a = 0,4316$ y $b = 1,0$. El peso molecular medio ponderal, M_w , se calcula de la manera habitual de acuerdo con la siguiente fórmula: $M_w = \sum w_i * M_i$, donde w_i y M_i son la fracción en peso y el peso molecular, respectivamente, de la i -ésima fracción que se eluye de la columna de GPC.

La viscosidad en estado fundido se determina de acuerdo con el siguiente procedimiento, que usa un Viscosímetro DVII+ de Brookfield Laboratories en cámaras de muestra desechables de aluminio. El huso utilizado es un huso termofusible SC-31, adecuado para medir viscosidades en el intervalo de 10 a 100.000 centipoise (mPa.s). Se emplea una cuchilla de corte para cortar las muestras en trozos lo bastante pequeños para caber en la cámara de muestras de 2,5 cm de ancho y 12,7 cm de largo. La muestra se coloca en la cámara, que a su vez se inserta en un Thermosel Brookfield y se bloquea en su lugar con pinzas terminadas en punta. La cámara de muestras tiene una muesca en el fondo que se ajusta al fondo del Thermosel Brookfield para asegurar que la cámara no puede girar cuando el huso está insertado y girando. La muestra se calienta hasta 177°C, añadiéndose muestra adicional hasta que la muestra fundida esté aproximadamente 2,5 cm por debajo de la parte superior de la cámara de muestras. El aparato del viscosímetro es bajado y el huso sumergido en la cámara de muestras. La bajada continúa hasta que las abrazaderas del viscosímetro se alinean con el Thermosel. Se enciende el viscosímetro, y se ajusta a un velocidad de cizallamiento que conduce a una lectura de torque en el intervalo de 30 a 60 por ciento. Se toman lecturas cada minuto durante aproximadamente 15 minutos, o hasta que los valores se estabilizan, lectura final que es registrada.

El tanto por ciento de cristalinidad se determina por calorimetría de barrido diferencial usando un Perkin-Elmer DSC 7. El tanto por ciento de cristalinidad se puede calcular con la ecuación:

$$\text{tanto por ciento de } C = (A/292 \text{ J/g}) \times 100$$

en la que el tanto por ciento C representa el tanto por ciento de cristalinidad y A representa el calor de fusión del etileno en Julios por gramo (J/g).

El polímero etilénico de peso molecular ultrabajo de la invención será un homopolímero o un interpolímero de etileno con, p.ej., al menos un monómero etilénicamente insaturado seleccionado entre los especificados anteriormente, dieno conjugado o no conjugado, o polieno. El término "interpolímero" se usa en la presente memoria para indicar un copolímero, o un terpolímero, o similar. Esto es, se polimeriza con etileno al menos un otro comonómero para preparar el interpolímero.

Las α -olefinas C_3 - C_{20} utilizables como comonómeros son el propeno, isobutileno, 1-butenos y 1-octeno. Otros monómeros preferidos incluyen estireno, o estirenos sustituidos con alquilo, tetrafluoroetileno, vinilbenzociclobuteno, 1,4-hexadieno, y nafténicos (por ejemplo, ciclopenteno, ciclohexeno y cicloocteno).

Los polímeros etilénicos de peso molecular ultrabajo de la invención tienen un peso molecular medio numérico menor que 11.000, preferiblemente menor que 10.000. Usando el procedimiento descrito anteriormente, se pueden obtener pesos moleculares medios numéricos menores que 5000. Sin embargo, típicamente, el peso molecular medio numérico de los polímeros será mayor que 2500.

El peso molecular medio numérico está relacionado con la viscosidad a 177°C de los polímeros etilénicos de peso molecular ultrabajo. Los polímeros etilénicos de peso molecular ultrabajo se caracterizarán por una viscosidad en estado fundido a 177°C menor que 8200, preferiblemente menor que 6000, alcanzándose fácilmente viscosidades en estado fundido a 177°C menores que 600 centipoise (mPa.s).

Además, el peso molecular medio numérico de los polímeros etilénicos de peso molecular ultrabajo está relacionado con el índice de fusión (I_2). Nótese, sin embargo, que para los polímeros etilénicos de peso molecular ultrabajo de la invención, el índice de fusión no se mide, sino que se calcula a partir de correlaciones de viscosidad. Los polímeros etilénicos de peso molecular ultrabajo se caracterizarán por un índice de fusión (I_2) calculado a 190°C mayor que 1000, preferiblemente mayor que 1300, obteniéndose fácilmente polímeros que tienen índices de fusión calculados de al menos 10.000 g/10 min.

La densidad empleada será función de la aplicación de uso final contemplada. Cuando se desea que el polímero sea el componente que comunica resistencia a un adhesivo, serán apropiadas densidades menores que 0,900 g/cm³, preferiblemente menores que 0,895 g/cm³.

La Figura 1 expone representaciones simplificadas de las estructuras cristalinas de copolímeros homogéneos de etileno/1-octeno y homopolímeros homogéneos de etileno que tienen un I_2 de 1 g/10 min, preparados con un catalizador de sitio único de monociclopentadieniltitanio. En particular, la Figura 1(A) representa un copolímero homogéneo de etileno/1-octeno que tiene una densidad de 0,86 a 0,88 g/cm³; la Figura 1(B) representa un copolímero homogéneo de etileno/1-octeno que tiene una densidad de 0,88 a 0,91 g/cm³; la Figura 1(C) representa un copolímero homogéneo de etileno/1-octeno que tiene una densidad de 0,91 a 0,93 g/cm³; y la Figura 1(D) representa un homopolímero homogéneo de etileno que tiene una densidad mayor que 0,95 g/cm³. Las representaciones expuestas en las Figuras 1(A), 1(B), 1(C), y 1(D) son representativas de lo que se ha descrito como morfología de Tipo I, Tipo II, Tipo III, y Tipo IV.

A modo de fundamentos, las ramificaciones de cadena corta del comonomero α -olefínico en la cadena copolimérica de etileno/ α -olefina son demasiado grandes para ser incorporadas en la estructura cristalina y por tanto interrumpen el proceso de plegado/liado de la cadena. Cuando la longitud de cadena entre los puntos de inserción del comonomero es más corta que dos veces el grosor mínimo de las cristalitas lamelares, las cadenas poliméricas por definición ya no pueden cristalizar mediante un mecanismo de plegado de cadenas. Por el contrario, los segmentos de cadenas entre puntos de inserción del comonomero pueden simplemente liarse entre sí para formar un segmento duro cristalino. Estas cadenas liadas, conocidas como micelas ribeteadas, tienen características diferentes de las cristalitas formadas por el proceso de plegado de cadenas, esto es, las lamelas.

Teóricamente, el grosor mínimo de una cristallita lamelar es aproximadamente 40 angstroms. Véase, por ejemplo, D. R. Burfield y N. Kashiwa, *Makromol. Chem.*, 186, 2657 (1985). Por tanto, la longitud de cadena entre dos puntos de inserción del comonomero debe ser al menos 80 angstroms para formar un pliegue en la cristallita lamelar. Por tanto, la población, distribución y tamaño del comonomero a lo largo de la cadena polimérica dictará el proceso de plegado/liado de la cadena y la morfología cristalina resultante. La densidad polimérica es una función inversa de la incorporación de comonomero. Por consiguiente, polímeros de densidad más baja, que tienen más monómero incorporado, tendrán menos átomos de carbono separando puntos de inserción de comonomero adyacentes. Por tanto, según disminuye la densidad, la población de lamelas disminuye asimismo.

Según aumenta la densidad del polímero, y disminuye el número de puntos de inserción de comonomero, la longitud y número de las lamelas crece. Además, según aumenta la densidad del polímero, se empiezan a formar lamelas largas, lo que puede causar un punto de enredo entre moléculas adyacentes del polímero. Tales lamelas enredadas se denominan "cadena corbata". A densidades aún más altas, las lamelas se disponen como esferulitas, esto es, las lamelas parecen radiar desde núcleos comunes. Se cree que el catalizador residual proporciona un punto de origen para que crezca la cadena polimérica que cristaliza a partir del fundido polimérico.

La Figura 1(A) representa lo que se puede clasificar como morfología de Tipo I. Tal morfología se caracteriza por la presencia de cristales similares a manojos, esto es, las micelas ribeteadas 101. La Figura 1(B) representa lo que se puede clasificar como morfología de Tipo II. Tal morfología se caracteriza por la presencia de micelas ribeteadas 101 y lamelas 102. La Figura 1(C) representa lo que se puede clasificar como morfología de Tipo III. Tal morfología se caracteriza por una falta de micelas ribeteadas y por la presencia de lamelas 102 más gruesas, cadenas corbata 103, y esferulitas (no mostrado). La Figura 1(D) representa lo que se puede clasificar como morfología de Tipo IV. Tal morfología se caracteriza por una falta de micelas ribeteadas y cadenas corbata, y por la presencia de lamelas 102 aún más gruesas y esferulitas (no mostrado).

Los polímeros etilénicos de peso molecular ultrabajo de la invención tienen una estructura cristalina que es notablemente diferente de la de los polímeros etilénicos de peso molecular más alto representados en las Figuras 1(A), 1(B), 1(C), y 1(D). En particular, como evidencian las micrografías electrónicas de transmisión expuestas en las Figuras 3 a 9, los polímeros etilénicos de peso molecular ultrabajo de la invención tienen una arquitectura molecular que su-

giere más segmentos altamente cristalinos que la característica de polímeros de peso molecular más alto de densidad equivalente.

Por ejemplo, en base a la Figura 1(A), se esperaría que los copolímeros homogéneos de etileno/1-octeno que tienen una densidad de 0,870 g/cm³ y un I₂ de 1 g/10 min exhibieran micelas ribeteadas, pero no lamelas, cuando se ven usando microscopía electrónica de transmisión. Sin embargo, (como se muestra en la Figura 3(C)), los polímeros de etileno/1-octeno de peso molecular ultrabajo de la invención que tienen una densidad de 0,871 g/cm³ y un Mn de 9100, y (como se muestra en la Figura 3(D)), los polímeros de etileno/1-octeno de peso molecular ultrabajo de la invención que tienen una densidad de 0,870 g/cm³ y un Mn de 4.300, exhiben tanto micelas ribeteadas como un número significativo de lamelas, cuando se ven usando microscopía electrónica de transmisión.

La longitud y población de lamelas para las micrografías electrónicas de transmisión se puede determinar por análisis digital, por medios conocidos en la técnica. Se pueden obtener imágenes digitales de ciertas de las micrografías electrónicas de transmisión usando un analizador de imágenes digitales Quantimet 570 (disponible en Leica, Inc.), mediante una videocámara CCD. Se pueden aplicar filtros blancos de sombrero de copa a las micrografías ópticas antes de la detección de los binarios, esto es, mostrándose las lamelas blancas contra un fondo gris. Los filtros pueden variarse en tamaño según requiera el tamaño lamelar en las micrografías. Los umbrales de detección se pueden fijar comparando visualmente los binarios resultantes con las imágenes originales. Se puede hacer una edición mínima de los binarios para corregir omisiones o inclusiones obvias encontradas en el proceso de detección.

En el caso de los copolímeros de etileno/1-octeno para los que se exponen las micrografías electrónicas de transmisión en las Figuras 3(A), 3(B), 3(C) y 3(D), se ha calculado la longitud media de las lamelas detectadas y el número de lamelas por micrómetro cúbico. En el caso de la Figura 3(A), la longitud lamelar media es 30 nanómetros, con una población de 20 lamelas por micrómetro cúbico. En el caso de la Figura 3(B), la longitud lamelar media es 54 nanómetros, con una población de 140 lamelas por micrómetro cúbico. En el caso de la Figura 3(C), la longitud lamelar media es 59 nanómetros, con una población de 240 lamelas por micrómetro cúbico. En el caso de la Figura 3(D), la longitud lamelar media es 66 nanómetros, con una población de 381 lamelas por micrómetro cúbico. Estos valores indican que los polímeros de etileno/1-octeno de peso molecular ultrabajo de la invención, que tienen una densidad de aproximadamente 0,870 g/cm³ y Mns de 9.100 y 4.300, respectivamente, tienen más de 12 veces y de 40 veces, respectivamente, tantas lamelas por micrómetro cúbico que las que tienen los polímeros comparativos que tienen una densidad de 0,870 g/cm³ y un I₂ de 1 g/10 min.

La Figura 10 es un gráfico de barras que representa la población de lamelas que tienen longitudes en los intervalos indicados para los copolímeros de etileno/octeno para los que se exponen las micrografías electrónicas de transmisión en las Figuras 3(A), 3(B), 3(C) y 3(D) determinadas por análisis digital de imágenes. La Tabla A expone numéricamente los datos usados para preparar la Figura 10.

TABLA A

Datos usados en la preparación de la Figura 10

Longitud lamelar (nanómetros)	Nº de lamelas por micrómetro cúbico FIGURA 3(D)	Nº de lamelas por micrómetro cúbico FIGURA 3(C)	Nº de lamelas por micrómetro cúbico FIGURA 3(B)	Nº de lamelas por micrómetro cúbico FIGURA 3(A)
menos de 40	150	40	40	20
40 - 60	340	120	54	0
60 - 80	130	30	20	0
80 - 100	100	30	10	0
100 - 120	30	10	0	0
120-140	50	0	0	0
140 - 160	10	5	0	0
160 - 180	10	0	0	0
180 - 200	10	0	5	0

ES 2 268 724 T3

Como se muestra en la Figura 10 y en la Tabla A, los copolímeros de etileno/1-octeno que tienen una densidad de 0,870 g/cm³ y un I₂ de 1 g/10 min, aunque tienen algunas imágenes con una relación de aspecto mayor que 3 (tienen 20 lamelas por micrómetro cúbico que tienen una longitud menor que 40 nanómetros), no tienen ninguna lamela mayor que 40 nanómetros de longitud. Como se muestra también, los copolímeros de etileno/1-octeno que tienen una densidad de 0,875 g/cm³ y un I₂ de 246 g/10 min tienen dos veces tantas lamelas menores de 40 nanómetros de longitud que los copolímeros que tienen un I₂ de 1 g/10 min, y exhiben lamelas en los intervalos de 40-60, 60-80, y 80-100 nanómetros de longitud (sin un número significativo de lamelas que tengan una longitud mayor que 100 nanómetros). Como se muestra también, los copolímeros de etileno/1-octeno que tienen una densidad de 0,871 g/cm³ y un Mn de 9.100, tienen 2,2 veces tantas lamelas que tienen una longitud entre 40-60 nanómetros y 3 veces tantas lamelas que tienen una longitud de 80 a 100 nanómetros que los copolímeros de etileno/octeno que tienen una densidad de 0,875 g/cm³ y un I₂ de 246 g/10 min. Como se muestra también, los copolímeros de etileno/1-octeno que tienen una densidad de 0,870 g/cm³ y un Mn de 4.300, tienen más de 6 veces tantas lamelas que tienen una longitud entre 40-60 nanómetros, 6 veces tantas lamelas que tienen una longitud entre 60-80 nanómetros, y 9,5 veces tantas lamelas que tienen una longitud de 80 a 100 nanómetros que los copolímeros de etileno/octeno que tienen una densidad de 0,875 g/cm³ y un I₂ de 246 g/10 min. Además, los copolímeros de etileno/octeno que tienen una densidad de 0,870 g/cm³ y un Mn de 4.300, tienen números significativos de lamelas en los intervalos de 100-120 y 120-140 nanómetros.

La Figura 11 es un gráfico de barras que representa la frecuencia de lamelas que tienen longitudes en los intervalos indicados para los copolímeros de etileno/1-octeno para los que se exponen las micrografías electrónicas de transmisión en las Figuras 3(A), 3(B), 3(C), y 3(D), esto es, el porcentaje del número total de lamelas que tienen longitudes en los intervalos indicados, determinado por análisis digital de imágenes. La Tabla B expone numéricamente los datos usados para preparar la Figura 11.

TABLA B

Datos usados en la preparación de la Figura 11

Longitud lamelar (nanómetros)	Porcentaje de lamelas que tienen la longitud en el intervalo indicado FIGURA 3(D)	Porcentaje de lamelas que tienen la longitud en el intervalo indicado FIGURA 3(C)	Porcentaje de lamelas que tienen la longitud en el intervalo indicado FIGURA 3(B)	Porcentaje de lamelas que tienen la longitud en el intervalo indicado FIGURA 3(A)
menos de 40	18	20	30	100
40-60	41	51	40	0
60 - 80	16	10	20	0
80 - 100	12	10	8	0
100 - 120	3	4	0	0
120-140	6	0	0	0
140 - 160	1	2	0	0
160 - 180	1	0	0	0
180 - 200	1	0	4	0

Más específicamente, la Figura 11 muestra que para un copolímero de etileno/1-octeno de densidad ultrabaja de la invención que tiene una densidad de 0,871 g/cm³ y un Mn de 9.100, el 80 por ciento de las lamelas tiene una longitud mayor que 40 nanómetros, teniendo el 50 por ciento de las lamelas una longitud entre 40 y 60 nanómetros, teniendo

más del 10 por ciento de las lamelas una longitud entre 60 y 80 nanómetros, y teniendo más del 10 por ciento de las lamelas una longitud entre 80 y 100 nanómetros. Además, la Figura 11 muestra que para un copolímero de etileno/1-octeno de densidad ultrabaja de la invención que tiene una densidad de $0,870 \text{ g/cm}^3$ y un M_n de 4.300, más del 80 por ciento de las lamelas tiene una longitud mayor que 40 nanómetros, teniendo más del 40 por ciento de las lamelas una longitud de 40 a 60 nanómetros, teniendo el 16 por ciento de las lamelas una longitud de 60 a 80 nanómetros, teniendo el 12 por ciento de las lamelas una longitud de 80 a 100 nanómetros, y teniendo más del 10 por ciento de las lamelas una longitud mayor que 100 nanómetros.

La mayor proporción de materiales más altamente cristalinos (y la mayor proporción de materiales más altamente amorfos) característica de los polímeros de etileno de peso molecular ultrabajo de la invención se refleja en las propiedades físicas del polímero, tales como el comportamiento de fusión y de cristalización. La Figura 12 es una compilación de las curvas de fusión, obtenidas por calorimetría de barrido diferencial, para los copolímeros de etileno/1-octeno para los que se exponen las micrografías electrónicas de transmisión en las Figuras 3(A), 3(B), 3(C), y 3(D). La Figura 13 es una compilación de las curvas de cristalización, obtenidas por calorimetría de barrido diferencial, para los copolímeros de etileno/1-octeno para los que se exponen las micrografías electrónicas de transmisión en las Figuras 3(A), 3(B), 3(C), y 3(D). La Figura 14 es una compilación de las curvas de fusión, obtenidas por calorimetría de barrido diferencial, para los copolímeros de etileno/1-octeno de los Ejemplos Comparativos G y H y de los Ejemplos 8 y 10. La Figura 15 es una compilación de las curvas de cristalización, obtenidas por calorimetría de barrido diferencial, para los copolímeros de etileno/1-octeno de los Ejemplos Comparativos G y H y de los Ejemplos 8 y 10.

Como se ilustra en las Figuras 12 y 14, según disminuye el peso molecular del copolímero, el comportamiento de fusión se ensancha y la temperatura pico de fusión se desplaza hacia la derecha. Como se ilustra en las Figuras 13 y 15, según disminuye el peso molecular del copolímero, el punto de fusión cristalino, asimismo, se desplaza hacia la derecha. Las Figuras 12 a 15 apoyan la conclusión de que los copolímeros de peso molecular más bajo de la invención tienen mayores proporciones de materiales más altamente cristalinos (y mayores proporciones de materiales más altamente amorfos) que sus homólogos de peso molecular más alto. Esto sugiere que los materiales de peso molecular ultrabajo de la invención empezarán a cristalizar a temperaturas más altas que los materiales de peso molecular más alto correspondientes que tengan una densidad equivalente. Esto conduce a una utilidad en aplicaciones donde el polímero o formulación deba solidificar rápidamente (tal como en adhesivos termofusibles) o deba mantener su integridad estructural bajo la aplicación de calor (tal como en suelas de zapatos que se destinen a lavado a máquina y secado a temperaturas elevadas por parte del consumidor).

Asimismo, la selección del comonomero afecta al rendimiento a alta temperatura de los polímeros de peso molecular ultrabajo de la invención. En particular, según aumenta la longitud de la cadena de comonomero, el tanto por ciento de cristalinidad determinado por DSC aumenta asimismo cuando la densidad y el índice de fusión se mantienen constantes. Por ejemplo, la Figura 16 muestra que un polímero de etileno/1-octeno de la invención que tiene una densidad de $0,883 \text{ g/cm}^3$ y una viscosidad en estado fundido a 177°C de 5000 centipoise (mPa.s) (M_n de 8.200) tiene un tanto por ciento total de cristalinidad mayor que un copolímero de etileno/1-butenos de la invención que tiene una densidad de $0,887 \text{ g/cm}^3$ y una viscosidad en estado fundido a 177°C de 5000 centipoise (mPa.s), por ejemplo, 28,18 frente a 26,39 por ciento. Por consiguiente, cuando se emplea un comonomero de α -olefina, tal comonomero será preferiblemente una α -olefina C_4 - C_{20} , más preferiblemente una α -olefina C_5 - C_{20} , y lo más preferiblemente una α -olefina C_6 - C_{20} .

Los polímeros de etileno de peso molecular ultrabajo de la invención se caracterizan por ser no fluibles. Esto es, los polímeros de etileno de peso molecular ultrabajo de la invención se caracterizan por tener un punto de fluidez mayor que -30°C , determinado por ASTM D-97. Preferiblemente, el punto de fluidez de los polímeros de etileno de peso molecular ultrabajo será mayor que la temperatura ambiente (25°C), y más preferiblemente mayor que 50°C .

Los polímeros de etileno de peso molecular ultrabajo de la invención son interpolímeros de etileno y al menos un comonomero adecuado. Los comonomeros preferidos incluyen propileno, isobutileno, 1-butenos, 1-hexeno, 1-octeno, dienos C_{4-40} no conjugados, estireno, estireno sustituido con alquilo, tetrafluoroetileno, nafténicos, y mezclas de ellos.

Cuando se preparan terpolímeros de etileno propileno dieno (EPDM's), los dienos son típicamente dienos no conjugados que tienen de 6 a 15 átomos de carbono. Los ejemplos representativos de dienos no conjugados adecuados que se pueden usar para preparar los terpolímeros incluyen:

- (a) Dienos acíclicos de cadena lineal tales como 1,4-hexadieno; 1,5-heptadieno y 1,6-octadieno;
- (b) Dienos acíclicos de cadena ramificada tales como 5-metil-1,4-hexadieno; 3,7-dimetil-1,6-octadieno; y 3,7-dimetil-1,7-octadieno;
- (c) Dienos alicíclicos de un solo anillo tales como 4-vinilciclohexeno; 1-alil-4-isopropilidenciclohexano; 3-alilciclopenteno; 4-alilciclohexeno y 1-isopropenil-4-butenilciclohexeno;
- (d) Dienos anulares alicíclicos con puentes y condensados de varios anillos tales como dicitlopentadieno; norbornenos de alqueno, alquilideno, cicloalqueno y cicloalqueno, tal como 5-metilen-2-norborneno; 5-metilen-6-metil-2-norborneno; 5-metilen-6,6-dimetil-2-norborneno; 5-propenil-2-norborneno; 5-(3-ciclopentenil)-2-norborneno; 5-etiliden-2-norborneno; ó 5-ciclohexiliden-2-norborneno;.

Los dienos preferidos se seleccionan del grupo que consiste en 1,4-hexadieno; dicitropentadieno; 5-etiliden-2-norborneno; 5-metilen-2-norborneno; 7-metil-1,6-octadieno; ó 4-vinilciclohexeno. Un dieno conjugado preferido que se puede emplear es el piperileno.

- 5 Los monómeros más preferidos son el etileno, mezclas de etileno, propileno y etilidennorborneno, o mezclas de etileno y una α -olefina C_{4-8} , más especialmente una C_6-C_8 , y lo más especialmente 1-octeno.

Los polímeros de etileno de peso molecular ultrabajo de la invención se pueden preparar usando un catalizador de geometría restringida. Se describen complejos metálicos de geometría impedida y métodos para su preparación en la solicitud de patente de EE.UU. n° de serie 545.403, presentada el 3 de julio de 1990 (EP-A-416.815); solicitud de patente de EE.UU. n° de serie 702.475, presentada el 20 de mayo de 1991 (EP-A-514.828); así como los documentos US-A-5.470.993, US-A-5.374.696, US-A-5.231.106, US-A-5.055.438, US-A-5.057.475, US-A-5.096.867, US-A-5.064.802 y US-A-5.132.380. En el documento de EE.UU. núm. de serie 720.041, presentado el 24 de Junio de 1991, (documento EP-A-514.828), se describen ciertos derivados de borano de los catalizadores de geometría impedida anteriores y un método para su preparación enseñado y reivindicado. En el documento US-A 5.453.410, se describieron combinaciones de catalizadores catiónicos de geometría impedida con un aluminóxano como catalizadores adecuados de polimerización.

Los complejos metálicos de geometría impedida ejemplares en los que está presente titanio en el estado de oxidación +4 incluyen, pero no están limitados a, los siguientes: (n-butilamido)dimetil(η^5 -tetrametilciclopentadienil)silanotitanio (IV) dimetilo; (n-butilamido)dimetil(η^5 -tetrametilciclopentadienil)silanotitanio (IV) dibencilo; (t-butilamido)dimetil(η^5 -tetrametilciclopentadienil)silanotitanio (IV) dimetilo; (t-butilamido)dimetil(η^5 -tetrametilciclopentadienil)silanotitanio (IV) dibencilo; (ciclododecilamido)dimetil(η^5 -tetrametilciclopentadienil)silanotitanio (IV) dibencilo; (2,4,6-trimetilanilido)dimetil(η^5 -tetrametilciclopentadienil)silanotitanio (IV) dibencilo; (1-adamantilamido)dimetil(η^5 -tetrametilciclopentadienil)silanotitanio (IV) dibencilo; (t-butilamido)dimetil(η^5 -tetrametilciclopentadienil)silanotitanio (IV) dimetilo; (t-butilamido)dimetil(η^5 -tetrametilciclopentadienil)silanotitanio (IV) dibencilo; (1-adamantilamido)dimetil(η^5 -tetrametilciclopentadienil)silanotitanio (IV) dimetilo; (n-butilamido)diisopropoxi(η^5 -tetrametilciclopentadienil)silanotitanio (IV) dibencilo; (ciclododecilamido)diisopropoxi(η^5 -tetrametilciclopentadienil)silanotitanio (IV) dimetilo; (ciclododecilamido)diisopropoxi(η^5 -tetrametilciclopentadienil)silanotitanio (IV) dibencilo; (2,4,6-trimetilanilido)diisopropoxi(η^5 -tetrametilciclopentadienil)silanotitanio (IV) dimetilo; (2,4,6-trimetilanilido)diisopropoxi(η^5 -tetrametilciclopentadienil)silanotitanio (IV) dibencilo; (ciclododecilamido)dimetoxi(η^5 -tetrametilciclopentadienil)silanotitanio (IV) dimetilo; (ciclododecilamido)dimetoxi(η^5 -tetrametilciclopentadienil)silanotitanio (IV) dibencilo; (1-adamantilamido)diisopropoxi(η^5 -tetrametilciclopentadienil)silanotitanio (IV) dimetilo; (1-adamantilamido)diisopropoxi(η^5 -tetrametilciclopentadienil)silanotitanio (IV) dibencilo; (n-butilamido)dimetoxi(η^5 -tetrametilciclopentadienil)silanotitanio (IV) dimetilo; (n-butilamido)dimetoxi(η^5 -tetrametilciclopentadienil)silanotitanio (IV) dibencilo; (2,4,6-trimetilanilido)dimetoxi(η^5 -tetrametilciclopentadienil)silanotitanio (IV) dimetilo; (2,4,6-trimetilanilido)dimetoxi(η^5 -tetrametilciclopentadienil)silanotitanio (IV) dibencilo; (1-adamantilamido)dimetoxi(η^5 -tetrametilciclopentadienil)silanotitanio (IV) dimetilo; (1-adamantilamido)dimetoxi(η^5 -tetrametilciclopentadienil)silanotitanio (IV) dibencilo; (n-butilamido)etoximetil(η^5 -tetrametilciclopentadienil)silanotitanio (IV) dimetilo; (n-butilamido)etoximetil(η^5 -tetrametilciclopentadienil)silanotitanio (IV) dibencilo; (ciclododecilamido)etoximetil(η^5 -tetrametilciclopentadienil)silanotitanio (IV) dimetilo; (ciclododecilamido)etoximetil(η^5 -tetrametilciclopentadienil)silanotitanio (IV) dibencilo; (2,4,6-trimetilanilido)etoximetil(η^5 -tetrametilciclopentadienil)silanotitanio (IV) dimetilo; (2,4,6-trimetilanilido)etoximetil(η^5 -tetrametilciclopentadienil)silanotitanio (IV) dibencilo; (ciclododecilamido)dimetil(η^5 -tetrametilciclopentadienil)silanotitanio (IV) dimetilo; (1-adamantilamido)-etoximetil(η^5 -tetrametilciclopentadienil)silanotitanio (IV) dimetilo; y (1-adamantilamido)etoximetil(η^5 -tetrametilciclopentadienil)silanotitanio (IV) dibencilo.

Los complejos metálicos de geometría impedida ejemplares en los que está presente titanio en el estado de oxidación +3 incluyen, pero no están limitados a, los siguientes: (n-butilamido)dimetil(η^5 -tetrametilciclopentadienil)silanotitanio (III) 2-(N,N-dimetilamino)bencilo; (t-butilamido)dimetil(η^5 -tetrametilciclopentadienil)silanotitanio (III) 2-(N,N-dimetilamino)bencilo; (ciclododecilamido)dimetil(η^5 -tetrametilciclopentadienil)silanotitanio (III) 2-(N,N-dimetilamino)bencilo; (2,4,6-trimetilanilido)dimetil(η^5 -tetrametilciclopentadienil)silanotitanio (III) 2-(N,N-dimetilamino)bencilo; (1-adamantilamido)dimetil(η^5 -tetrametilciclopentadienil)silanotitanio (III) 2-(N,N-dimetilamino)bencilo; (t-butilamido)dimetil(η^5 -tetrametilciclopentadienil)silanotitanio (III) 2-(N,N-dimetilamino)bencilo; (n-butilamido)diisopropoxi(η^5 -tetrametilciclopentadienil)silanotitanio (III) 2-(N,N-dimetilamino)bencilo; (ciclododecilamido)diisopropoxi(η^5 -tetrametilciclopentadienil)silanotitanio (III) 2-(N,N-dimetilamino)bencilo; (2,4,6-trimetilanilido)diisopropoxi(η^5 -2-metilindenil)silanotitanio (III) 2-(N,N-dimetilamino)bencilo; (1-adamantilamido)diisopropoxi(η^5 -tetrametilciclopentadienil)silanotitanio (III) 2-(N,N-dimetilamino)bencilo; (n-butilamido)dimetoxi(η^5 -tetrametilciclopentadienil)silanotitanio (III) 2-(N,N-dimetilamino)bencilo; (ciclododecilamido)dimetoxi(η^5 -tetrametilciclopentadienil)silanotitanio (III) 2-(N,N-dimetilamino)bencilo; (1-adamantilamido)dimetoxi(η^5 -tetrametilciclopentadienil)silanotitanio (III) 2-(N,N-dimetilamino)bencilo; (2,4,6-trimetilanilido)dimetoxi(η^5 -tetrametilciclopentadienil)silanotitanio (III) 2-(N,N-dimetilamino)bencilo; (n-butilamido)etoximetil(η^5 -tetrametilciclopentadienil)silanotitanio (III) 2-(N,N-dimetilamino)bencilo; (ciclododecilamido)etoximetil(η^5 -tetrametilciclopentadienil)silanotitanio (III) 2-(N,N-dimetilamino)bencilo; (2,4,6-trimetilanilido)etoximetil(η^5 -tetrametilciclopentadienil)silanotitanio (III) 2-(N,N-dimetilamino)bencilo; y (1-adamantilamido)etoximetil(η^5 -tetrametilciclopentadienil)silanotitanio (III) 2-(N,N-dimetilamino)bencilo.

Los complejos metálicos de geometría impedida ejemplares en los que está presente titanio en el estado de oxidación +2 incluyen, pero no están limitados a, los siguientes: (n-butilamido)dimetil(η^5 -tetrametilciclopentadienil)sila-

notitanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno; (n-butilamido)dimetil(η^5 -tetrametilciclopentadienil)silanotitanio (II) 1,3-pentadieno; (t-butilamido)dimetil(η^5 -tetrametilciclopentadienil)silano-titanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno; (t-butilamido)dimetil(η^5 -tetrametilciclopentadienil)silanotitanio (II) 1,3-pentadieno; (ciclododecilamido)dimetil(η^5 -tetrametilciclopentadienil)silanotitanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno; (ciclododecilamido)dimetil(η^5 -tetrametilciclopentadienil)silanotitanio (II) 1,3-pentadieno; (2,4,6-trimetilanilido)dimetil(η^5 -tetrametilciclopentadienil)silanotitanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno; (2,4,6-trimetilanilido)dimetil(η^5 -tetrametilciclopentadienil)silanotitanio (II) 1,3-pentadieno; (2,4,6-trimetilanilido)dimetil(η^5 -tetrametilciclopentadienil)silanotitanio (IV) dimetilo; (1-adamantilamido)dimetil(η^5 -tetrametilciclopentadienil)silanotitanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno; (1-adamantilamido)dimetil(η^5 -tetrametilciclopentadienil)silanotitanio (II) 1,3-pentadieno; (t-butilamido)-dimetil(η^5 -tetrametilciclopentadienil)silanotitanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno; (t-butilamido)dimetil(η^5 -tetrametilciclopentadienil)silanotitanio (II) 1,3-pentadieno; (n-butilamido)diisopropoxi(η^5 -tetrametilciclopentadienil)silanotitanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno; (n-butilamido)diisopropoxi(η^5 -tetrametilciclopentadienil)silanotitanio (II) 1,3-pentadieno; (ciclododecilamido)-diisopropoxi(η^5 -tetrametilciclopentadienil)silanotitanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno; (ciclododecilamido)diisopropoxi(η^5 -tetrametilciclopentadienil)silanotitanio (II) 1,3-pentadieno; (2,4,6-trimetilanilido)diisopropoxi(η^5 -2-metilindenil)silanotitanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno; (2,4,6-trimetilanilido)-diisopropoxi(η^5 -tetrametilciclopentadienil)silanotitanio (II) 1,3-pentadieno; (1-adamantilamido)diisopropoxi(η^5 -tetrametilciclopentadienil)silanotitanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno; (1-adamantilamido)diisopropoxi(η^5 -tetrametilciclopentadienil)silanotitanio (II) 1,3-pentadieno; (n-butilamido)dimetoxi(η^5 -tetrametilciclopentadienil)silanotitanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno; (n-butilamido)dimetoxi(η^5 -tetrametilciclopentadienil)silanotitanio (II) 1,3-pentadieno; (ciclododecilamido)dimetoxi(η^5 -tetrametilciclopentadienil)silanotitanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno; (ciclododecilamido)dimetoxi(η^5 -tetrametilciclopentadienil)silanotitanio (II) 1,3-pentadieno; (2,4,6-trimetilanilido)dimetoxi(η^5 -tetrametilciclopentadienil)silanotitanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno; (2,4,6-trimetilanilido)dimetoxi(η^5 -tetrametilciclopentadienil)silanotitanio (II) 1,3-pentadieno; (1-adamantilamido)dimetoxi(η^5 -tetrametilciclopentadienil)silanotitanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno; (1-adamantilamido)dimetoxi(η^5 -tetrametilciclopentadienil)silanotitanio (II) 1,3-pentadieno; (n-butilamido)etoximetil(η^5 -tetrametilciclopentadienil)silanotitanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno; (n-butilamido)etoximetil(η^5 -tetrametilciclopentadienil)silanotitanio (II) 1,3-pentadieno; (ciclododecilamido)etoximetil(η^5 -tetrametilciclopentadienil)silanotitanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno; (ciclododecilamido)etoximetil(η^5 -tetrametilciclopentadienil)silanotitanio (II) 1,3-pentadieno; (2,4,6-trimetilanilido)etoximetil(η^5 -tetrametilciclopentadienil)silanotitanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno; (2,4,6-trimetilanilido)etoximetil(η^5 -tetrametilciclopentadienil)silanotitanio (II) 1,3-pentadieno; (1-adamantilamido)etoximetil(η^5 -tetrametilciclopentadienil)silanotitanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno; y (1-adamantilamido)etoximetil(η^5 -tetrametilciclopentadienil)silanotitanio (II) 1,3-pentadieno.

Los complejos se pueden preparar mediante el uso de técnicas de síntesis bien conocidas. Las reacciones se realizan en un disolvente adecuado no interferente a una temperatura de -100 a 300°C, preferiblemente de -78 a 100°C, lo más preferiblemente de 0 a 50°C. Puede usarse un agente reductor para que el metal se reduzca desde un estado de oxidación mayor a uno menor. Ejemplos de agentes reductores adecuados son metales alcalinos, alcalinotérreos, aluminio y zinc, aleaciones de metales alcalinos o alcalinotérreos tales como amalgama de sodio/mercurio y aleación de sodio/potasio, naftalenida de sodio, potasio-grafito, alquilos de litio, alcadienilos de litio o potasio y reactivos de Grignard.

Los medios de reacción adecuados para la formación de los complejos incluyen hidrocarburos alifáticos y aromáticos, éteres, y éteres cíclicos, particularmente hidrocarburos de cadena ramificada tales como isobutano, butano, pentano, hexano, heptano, octano y mezclas de los mismos; hidrocarburos cíclicos y alicíclicos tales como ciclohexano, cicloheptano, metilciclohexano, metilcicloheptano y sus mezclas; compuestos aromáticos y aromáticos sustituidos con hidrocarbilo, tales como benceno, tolueno y xileno, dialquil C_{1-4} éteres, derivados de dialquil C_{1-4} éter de (poli) alquilenglicoles, y tetrahidrofurano. También son adecuadas las mezclas de los anteriores.

Se han enseñado previamente cocatalizadores de activación y técnicas de activación adecuadas anteriores con respecto a diferentes complejos metálicos en las siguientes referencias: documentos EP-A-277.003, US-A-5.153.157, US-A-5.064.802, EP-A-468.651 (equivalente al documento de EE.UU. núm. de serie 07/547.718), EP-A-520.732 (equivalente al documento de EE.UU. núm. de serie 07/876.268), WO 95/00683 (equivalente al documento de EE.UU. núm. de serie 08/82.201), y EP-A-520.732 (equivalente al documento de EE.UU. núm. de serie 07/884.966 presentado el 1 de Mayo de 1992).

Cocatalizadores de activación adecuados para uso en la presente memoria incluyen compuestos de tri(aril)boro perfluorados, y más especialmente tris(pentafluorofenil)borano; compuestos formadores de iones no coordinantes, compatibles y no poliméricos (incluyendo el uso de tales compuestos en condiciones de oxidación), especialmente el uso de sales de amonio, fosfonio, oxonio, carbonio, sililio o sulfonio de aniones no coordinantes compatibles y sales de ferrocenio de aniones no coordinantes compatibles; Técnicas de activación adecuadas incluyen el uso de electrolisis voluminosa (explicada en más detalle de ahora en adelante). También puede emplearse una combinación de los cocatalizadores activantes y técnicas anteriores.

Ejemplos ilustrativos pero no limitantes de compuestos de boro que pueden usarse como cocatalizadores de activación son: Sales de amonio trisustituidas tales como: tetrakis(pentafluorofenil) borato de trimetilamonio; tetrakis(pentafluorofenil) borato de trietilamonio; tetrakis(pentafluorofenil) borato de tripropilamonio; tetrakis(pentafluorofenil) borato de tri(n-butil)amonio; tetrakis(pentafluorofenil) borato de tri(sec-butil)amonio; tetrakis(pentafluorofenil) borato de N,N-dimetilanilinio, n-butiltris(pentafluorofenil) borato de N,N-dimetilanilinio; benciltris(pentafluorofenil) borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(4-(t-butildimetilsilil)-2,3,5,6-tetrafluorofenil) borato de N,N-dimetilanilinio; tetrakis(4-(triisopropilsilil)-2,3,5,6-tetrafluorofenil) borato de N,N-dimetilanilinio; pentafluorofenoxitris (pentafluoro-

rofenil) borato de N,N-dimetilanilinio; tetrakis(pentafluorofenil) borato de N,N-dietilanilinio; tetrakis(pentafluorofenil) borato de N,N-dimetil-2,4,6-trimetilanilinio; tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorofenil) borato de trimetilamonio; tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorofenil) borato de trietilamonio; tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorofenil) borato de tripropilamonio; tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorofenil) borato de tri(n-butil)amonio; tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorofenil) borato de dimetil(t-butil)amonio; tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorofenil) borato de N,N-dimetilanilinio; tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorofenil) borato de N,N-dietilanilinio; y tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorofenil) borato de N,N-dimetil-2,4,6-trimetilanilinio;

sales de amonio disustituidas tales como: tetrakis(pentafluorofenil) borato de di-(i-propil)amonio, y tetrakis(pentafluorofenil) borato de dicitlohexilamonio;

sales de fosfonio trisustituidas tales como: tetrakis(pentafluorofenil) borato de trifenilfosfonio; tetrakis(pentafluorofenil) borato de tri(o-tolil)fosfonio; y tetrakis(pentafluorofenil) borato de tri(2,6-dimetilfenil)fosfonio;

sales de oxonio disustituidas tales como: tetrakis(pentafluorofenil) borato de difeniloxonio; tetrakis(pentafluorofenil) borato de di(o-tolil)oxonio; y tetrakis(pentafluorofenil) borato de di(2,6-dimetilfenil)oxonio; y

sales de sulfonio disustituidas tales como: tetrakis(pentafluorofenil) borato de difenilsulfonio; tetrakis(pentafluorofenil) borato de di(o-tolil)sulfonio; y tetrakis(pentafluorofenil) borato de bis(2,6-dimetilfenil)sulfonio.

Un cocatalizador de activación muy preferido es el trispentafluorofenilborano.

Los alumoxanos, especialmente metilalumoxano o metilalumoxano modificado con triisobutilaluminio son también activadores adecuados y pueden usarse para activar los presentes complejos metálicos.

La relación molar de complejo metálico: cocatalizador de activación empleado oscila preferiblemente de 1:1000 a 2:1, más preferiblemente de 1:5 a 1,5:1, lo más preferiblemente de 1:2 a 1:1. En el caso preferido en el que un complejo metálico es activado por trispentafluorofenilborano y metilalumoxano modificado con triisobutilaluminio, la relación molar titanio:boro:aluminio es típicamente de 1:10:50 a 1:0,5:0,1, lo más típicamente de aproximadamente 1:3:5.

Se puede emplear un soporte, especialmente sílice, alúmina, o un polímero (especialmente poli(tetrafluoroetileno) o una poliolefina), y de forma deseable se emplea cuando los catalizadores se usan en un procedimiento de polimerización en fase gaseosa. El soporte se emplea preferiblemente en una cantidad tal que proporcione una relación en peso de catalizador (basado en el metal):soporte de 1:100.000 a 1:10, más preferiblemente de 1:50.000 a 1:20, y lo más preferiblemente de 1:10.000 a 1:30.

En todo momento, los ingredientes individuales, así como los componentes recuperados del catalizador, deben ser protegidos del oxígeno y la humedad. Por esta razón, los componentes del catalizador y los catalizadores tienen que prepararse y recuperarse en una atmósfera exenta de oxígeno y humedad. Preferiblemente, por tanto, las reacciones se llevan a cabo en presencia de un gas inerte seco tal como, por ejemplo, nitrógeno.

En general, la polimerización puede conseguirse en condiciones de reacciones de polimerización de tipo Ziegler-Natta o Kaminsky-Sinn, esto es, con presiones de reactor que oscilan de la presión atmosférica a 3500 atmósferas (345 MPa). La temperatura del reactor debería ser mayor que 80°C, típicamente de 100°C a 250°C, y preferiblemente de 100°C a 150°C, siendo las temperaturas en el extremo más elevado del intervalo, mayores que 100°C las que favorecen la formación de polímeros de menor peso molecular.

Junto con la temperatura del reactor, la relación molar hidrógeno:etileno influye en el peso molecular del polímero, conduciendo los niveles mayores de hidrógeno a polímeros de menor peso molecular. Cuando el polímero deseado tiene un I_2 de 1 g/10 min, la relación molar hidrógeno:etileno será típicamente 0:1. Cuando el polímero deseado tiene un I_2 de 1000 g/10 min, la relación molar hidrógeno:etileno será típicamente de 0,45:1 a 0,7:1. El límite superior de la relación molar hidrógeno:etileno es aproximadamente 2,2-2,5:1.

De manera general, el procedimiento de polimerización se lleva a cabo con una presión diferencial de etileno de 10 a 1000 psi (70 a 7000 kPa), lo más preferiblemente de 40 a 60 psi (300 a 400 kPa). La polimerización se realiza generalmente a una temperatura de 80 a 250°C, preferiblemente de 90 a 170°C, y lo más preferiblemente desde más que 95 a 140°C.

En la mayoría de las reacciones de polimerización, la relación molar de catalizador:compuestos polimerizables empleada es de 10^{-12} :1 a 10^{-1} :1, más preferiblemente de 10^{-9} :1 a 10^{-5} :1.

Las condiciones de polimerización de disolución utilizan un disolvente para los componentes respectivos de la reacción. Disolventes preferidos incluyen aceites minerales y los diversos hidrocarburos que son líquidos a las temperaturas de reacción. Ejemplos ilustrativos de disolventes útiles incluyen alcanos tales como pentano, isopentano, hexano, heptano, octano y nonano, así como mezclas de alcanos que incluyen queroseno e Isopar ETM, disponible en Exxon Chemicals Inc.; cicloalcanos tales como ciclopentano y ciclohexano; y aromáticos tales como benceno, tolueno, xilenos, etilbenceno y dietilbenceno.

El disolvente estará presente en una cantidad suficiente para impedir la separación de fases en el reactor. Como el disolvente funciona para absorber calor, menos disolvente conduce a un reactor menos adiabático. La relación disolvente:etileno (en base a peso) será típicamente de 2,5:1 a 12:1, punto más allá del cual la eficacia del catalizador se resiente. La relación disolvente:etileno (en base a peso) más típica está en el intervalo de 5:1 a 10:1.

La polimerización puede llevarse a cabo como un procedimiento de polimerización discontinua o continua, necesitando procedimientos de polimerización continua para la preparación de polímeros sustancialmente lineales. En un procedimiento continuo, se suministran continuamente etileno, comonomero, y opcionalmente disolvente y dieno a la zona de reacción, y se elimina continuamente polímero producto de la misma.

Los polímeros de peso molecular ultrabajo de la invención pueden prepararse además en un procedimiento de polimerización en suspensión, usando los catalizadores descritos anteriormente soportados en un soporte inerte, tal como sílice. Como limitación práctica, la polimerización en suspensión tienen lugar en diluyentes líquidos en los cuales el producto polímero es sustancialmente insoluble. Típicamente, el diluyente para la polimerización en suspensión es uno o más hidrocarburos con menos que 5 átomos de carbono. Si se desea, pueden utilizarse en su totalidad o parcialmente como diluyente hidrocarburos saturados tales como etano, propano o butano. También se puede usar como diluyente el comonomero o una mezcla de diferentes comonomeros, por completo o en parte. Típicamente, el diluyente comprende en al menos la mayor parte el(los) comonomero(s) para ser polimerizados.

Los polímeros de peso molecular ultrabajo de la invención se pueden polimerizar en un primer reactor, siendo un segundo polímero (de peso molecular más alto y/o de diferente densidad, y/o que es heterogéneo) polimerizado en un segundo reactor que está conectado en serie o en paralelo a aquel en el que se produce el polímero de peso molecular ultrabajo, para preparar mezclas poliméricas en el reactor que tengan propiedades deseables. Un ejemplo de un procedimiento de reactor dual que se puede adaptar de acuerdo con las enseñanzas de esta descripción para preparar mezclas en las que al menos un componente es un polímero de peso molecular ultrabajo de esta invención, se describe en la solicitud de patente internacional WO 94/00500, equivalente a la solicitud de EE.UU. con N° de Serie 07/904.770, así como la solicitud de EE.UU. con N° de Serie 08/10958, presentada el 29 de enero de 1993 (WO-A-94/17112).

También pueden incluirse en las formulaciones modificadas aditivos tales como antioxidantes (por ejemplo, fenólicos impedidos (por ejemplo, Irganox™ 1010, Irganox™ 1076), fosfitos (por ejemplo, Irgafos™ 168)), aditivos antibloqueo, pigmentos y cargas, hasta un punto en que no interfieran con las propiedades deseadas de la formulación.

El experto en la técnica apreciará que la invención descrita en la presente memoria puede ponerse en práctica en ausencia de cualquier componente que no se haya descrito específicamente. Los siguientes ejemplos se dan como ilustración adicional de la invención y no se deben interpretar como limitantes. A menos que se indique lo contrario, todas las partes y porcentajes se expresan en base a peso.

Preparación Catalítica Uno

Parte 1

Preparación de $TiCl_3(DME)_{1,5}$

El aparato (referido como R-1) se configuró en la tapa y se purgó con nitrógeno; consistió en un hervidor de vidrio de 10 L con una válvula de descarga montada en el fondo, cabeza de 5 cuellos, junta de politetrafluoroetileno, abrazadera, y componentes de agitador (soporte, eje y pala). Los cuellos se equiparon como sigue: los componentes del agitador se pusieron en el cuello del centro, y los cuellos exteriores tenían un condensador de reflujo coronado con una entrada/salida de gases, una entrada para el disolvente, un termopar y un tapón. Se añadió dimetoxietano (DME) seco, desoxigenado, al matraz (aprox. 5 L). En la caja seca (drybox), se pesaron 700 g de $TiCl_3$ en un embudo igualador de adición de polvo; el embudo se tapó, se retiró de la caja seca, y se puso en el hervidor de reacción en el lugar del tapón. El $TiCl_3$ se añadió durante aproximadamente 10 minutos con agitación. Después de completarse la adición, se usó DME adicional para lavar el resto del $TiCl_3$ en el matraz. El embudo de adición se reemplazó por un tapón, y la mezcla se calentó a reflujo. El color cambió de púrpura a azul claro. La mezcla se calentó durante aproximadamente 5 horas, se enfrió hasta temperatura ambiente, se dejó reposar el sólido, y el sobrenadante se decantó del sólido. El $TiCl_3(DME)_{1,5}$ quedó en el R-1 como un sólido azul claro.

Parte 2

Preparación de $[(Me_4C_5)SiMe_2N-t-Bu][MgCl]_2$

El aparato (referido como R-2) se configuró como se describe para R-1, excepto que el tamaño del matraz fue 30 L. La cabeza se equipó con siete cuellos; el agitador en el cuello del centro, y los cuellos exteriores conteniendo un condensador coronado con entrada/salida de nitrógeno, adaptador de vacío, tubo de adición de reactivo, termopar y tapones. El matraz se cargó con 4,5 L de tolueno, 1,14 kg de $(Me_4C_5H)SiMe_2NH-t-Bu$, y 3,46 kg de $i-PrMgCl \cdot 2M$ en Et_2O . La mezcla se calentó entonces, y el éter se dejó hervir hacia un colector enfriado a $-78^\circ C$. Después de cuatro horas, la temperatura de la mezcla había alcanzado $75^\circ C$. Al final de este tiempo, se apagó el calentador y se añadió DME a la disolución agitada, caliente, dando como resultado la formación de un sólido blanco. Se dejó

enfriar la disolución hasta temperatura ambiente, se dejó reposar el material, y el sobrenadante se decantó del sólido. El $[(\text{Me}_4\text{C}_5)\text{SiMe}_2\text{N-t-Bu}][\text{MgCl}]_2$ quedó en el R-2 como un sólido de color hueso.

Parte 3

Preparación de $[(\eta^5\text{-Me}_4\text{C}_5)\text{SiMe}_2\text{N-t-Bu}]\text{TiMe}_2$

Los materiales en R-1 y R-2 se suspendieron en DME (3 L de DME en R-1 y 5 L en R-2). El contenido de R-1 se transfirió a R-2 usando un tubo de transferencia conectado a la válvula del fondo del matraz de 10 L y una de las aberturas de cabeza en el matraz de 30 L. El material restante en R-1 se lavó usando DME adicional. La mezcla se oscureció rápidamente hasta un color rojo/marrón intenso, y la temperatura en R-2 subió de 21°C a 32°C. Después de 20 minutos, se añadieron 160 mL de CH_2Cl_2 a través de un embudo de goteo, dando como resultado un cambio de color a verde/marrón. Esto fue seguido de la adición de 3,46 kg de MeMgCl 3 M en THF, lo que causó un aumento de temperatura de 22°C a 52°C. La mezcla se agitó durante 30 minutos, luego se retiraron 6 L de disolvente a vacío. Se añadió Isopar E (6 L) al matraz. Este ciclo de vacío/adición de disolvente se repitió, con 4 L de disolvente retirados y 5 L de Isopar E añadidos. En la etapa de vacío final, se retiraron 1,2 L adicionales de disolvente. Se dejó reposar el material durante una noche, entonces la capa líquida se decantó en otro hervidor de vidrio de 30 L (R-3). El disolvente en R-3 se retiró a vacío para dejar un sólido marrón, que fue reextraído con Isopar E; este material se transfirió a un cilindro de almacenamiento. El análisis indicó que la disolución (17,23 L) era 0,1534 M en titanio; esto es igual a 2,644 moles de $[(\eta^5\text{-Me}_4\text{C}_5)\text{SiMe}_2\text{N-t-Bu}]\text{TiMe}_2$. Los sólidos restantes en R-2 se extrajeron adicionalmente con Isopar E, la disolución se transfirió a R-3, después se secó a vacío y se reextrajo con Isopar E. Esta disolución se transfirió a botellas de almacenamiento; el análisis indicó una concentración de 0,1403 M en titanio y un volumen de 4,3 L (0,6032 moles de $[(\eta^5\text{-Me}_4\text{C}_5)\text{SiMe}_2\text{N-t-Bu}]\text{TiMe}_2$). Esto da un rendimiento total de 3,2469 moles de $[(\eta^5\text{-Me}_4\text{C}_5)\text{SiMe}_2\text{N-t-Bu}]\text{TiMe}_2$, ó 1063 g. Esto es un 72 por ciento de rendimiento global basado en el titanio añadido como TiCl_3 .

Preparación Catalítica Dos

Parte 1

Preparación de $\text{TiCl}_3(\text{DME})_{1,5}$

El aparato (referido como R-1) se configuró en la tapa y se purgó con nitrógeno; consistió en un hervidor de vidrio de 10 L con una válvula de descarga montada en el fondo, cabeza de 5 cuellos, junta de politetrafluoroetileno, abrazadera, y componentes de agitador (soporte, eje y pala). Los cuellos se equiparon como sigue: los componentes del agitador se pusieron en el cuello del centro, y los cuellos exteriores tenían un condensador de reflujo coronado con una entrada/salida de gases, una entrada para el disolvente, un termopar y un tapón. Se añadió dimetoxietano (DME) seco, desoxigenado, al matraz (aprox. 5,2 L). En la caja seca (drybox), se pesaron 300 g de TiCl_3 en un embudo igualador de adición de polvo; el embudo se tapó, se retiró de la caja seca, y se puso en el hervidor de reacción en el lugar del tapón. El TiCl_3 se añadió durante aproximadamente 10 minutos con agitación. Después de completarse la adición, se usó DME adicional para lavar el resto del TiCl_3 en el matraz. Este procedimiento se repitió entonces con 325 g de TiCl_3 adicional, dando un total de 625 g. El embudo de adición se reemplazó por un tapón, y la mezcla se calentó a reflujo. El color cambió de púrpura a azul claro. La mezcla se calentó durante aproximadamente 5 horas, se enfrió hasta temperatura ambiente, se dejó reposar el sólido, y el sobrenadante se decantó del sólido. El $\text{TiCl}_3(\text{DME})_{1,5}$ quedó en el R-1 como un sólido azul claro.

Parte 2

Preparación de $[(\text{Me}_4\text{C}_5)\text{SiMe}_2\text{N-t-Bu}][\text{MgCl}]_2$

El aparato (referido como R-2) se configuró como se describe para R-1, excepto que el tamaño del matraz fue 30 L. La cabeza se equipó con siete cuellos; el agitador en el cuello del centro, y los cuellos exteriores conteniendo un condensador coronado con entrada/salida de nitrógeno, adaptador de vacío, tubo de adición de reactivo, termopar y tapones. El matraz se cargó con 7 L de tolueno, 3,09 kg de $i\text{-PrMgCl}$ 2,17 M en Et_2O , 250 mL de THF, y 1,03 kg de $(\text{Me}_4\text{C}_5\text{H})\text{SiMe}_2\text{NH-t-Bu}$. La mezcla se calentó entonces, y el éter se dejó hervir en un colector enfriado a -78°C. Después de tres horas, la temperatura de la mezcla había alcanzado 80°C, tiempo en el cual se formó un precipitado blanco. La temperatura se incrementó entonces hasta 90°C durante 30 minutos y se mantuvo a esta temperatura durante 2 horas. Al final de este tiempo, se apagó el calentador y se añadieron 2 L de DME a la disolución agitada, caliente, dando como resultado la formación de un precipitado adicional. Se dejó enfriar la disolución hasta temperatura ambiente, se dejó reposar el material, y el sobrenadante se decantó del sólido. Se hizo un lavado adicional añadiendo tolueno, agitando durante varios minutos, dejando reposar los sólidos, y decantando la disolución de tolueno. El $[(\text{Me}_4\text{C}_5)\text{SiMe}_2\text{N-t-Bu}][\text{MgCl}]_2$ quedó en el R-2 como un sólido de color hueso.

Parte 3

Preparación de $[(\eta^5\text{-Me}_4\text{C}_5)\text{SiMe}_2\text{N-}t\text{-Bu}]\text{Ti}(\eta^4\text{-1,3-pentadieno})$

5 Los materiales en R-1 y R-2 se suspendieron en DME (los volúmenes totales de las mezclas fueron aprox. 5 L en R-1 y 12 L en R-2). El contenido de R-1 se transfirió a R-2 usando un tubo de transferencia conectado a la válvula del fondo del matraz de 10 L y una de las aberturas de cabeza en el matraz de 30 L. El material restante en R-1 se lavó usando DME adicional. La mezcla se oscureció rápidamente hasta un color rojo/marrón intenso. Después de 15 minutos, se añadieron simultáneamente 1050 mL de 1,3-pentadieno y 2,60 kg de n-BuMgCl 2,03 M en THF.

10 La temperatura máxima alcanzada en el matraz durante esta adición fue 53°C. La mezcla se agitó durante 2 horas, después se retiraron aprox. 11 L de disolvente a vacío. Se añadió entonces hexano al matraz hasta un volumen total de 22 L. Se dejó reposar el material, y la capa líquida (12 L) se decantó en otro hervidor de vidrio de 30 L (R-3). Se recogieron 15 litros adicionales de disolución producto añadiendo hexano a R-2, agitando durante 50 minutos, dejando reposar otra vez, y decantando. Este material se combinó con el primer extracto en R-3. El disolvente en R-3 se retiró

15 a vacío para dejar un sólido rojo/negro, que se extrajo después con tolueno. Este material se transfirió a un cilindro de almacenamiento. El análisis indicó que la disolución (11,75 L) era 0,255 M en titanio; esto es igual a 3,0 moles de $[(\eta^5\text{-Me}_4\text{C}_5)\text{SiMe}_2\text{N-}t\text{-Bu}]\text{Ti}(\eta^4\text{-1,3-pentadieno})$ ó 1095 g. Esto es un 74 por ciento de rendimiento basado en el titanio añadido como TiCl_3 .

20 Ejemplos 1-14 y Ejemplos Comparativos C1-C4

(NB. No hay Ejemplos 5, 6, 7, 11,12, 16, 18 y 19)

Los productos poliméricos de los Ejemplos 1-14 y los Ejemplos Comparativos C1-C4 se producen en un procedimiento de polimerización en disolución usando un reactor agitado continuamente. Se pueden incorporar aditivos (por ejemplo, antioxidantes, pigmentos) a los productos interpoliméricos, bien durante la etapa de peletización o bien después de la fabricación, con una posterior reextrusión. Los Ejemplos 1-7 y los Ejemplos Comparativos C1-C2 fueron estabilizados cada uno con 1250 ppm de estearato de calcio, 500 ppm del estabilizante polifenólico impedido Irganox™ 1076 (disponible en Ciba-Geigy Corporation), y 800 ppm de PEPQ (difosfonito de tetrakis(2,4-di-t-butil-fenil)-4,4'-bifenileno) (disponible en Clariant Corporation). Los Ejemplos 8-14 y los Ejemplos Comparativos C3-C4 fueron estabilizados cada uno con 500 ppm de Irganox™ 1076, 800 ppm de PEPQ, y 100 ppm de agua (como agente neutralizador del catalizador).

El etileno y el hidrógeno se combinaron en una corriente antes de ser introducidos en la mezcla diluyente, una mezcla de hidrocarburos saturados $\text{C}_8\text{-C}_{10}$, por ejemplo, la mezcla de hidrocarburos Isopar-E (disponible en Exxon Chemical Company) y el comonómero. En los Ejemplos 1-10 y los Ejemplos Comparativos C1-C4 el comonómero fue 1-octeno; en los Ejemplos 13-14, el comonómero fue 1-butenio. La mezcla de alimentación al reactor fue inyectada de manera continua en el reactor.

El complejo metálico y cocatalizadores se combinaron en una única corriente y se inyectaron también de manera continua en el reactor. Para los Ejemplos 1-4 y los Ejemplos Comparativos C1-C2, el catalizador fue como el preparado en la Descripción Catalítica Uno expuesta anteriormente. Para los Ejemplos 8-14 y los Ejemplos Comparativos C2-C4, el catalizador fue como el preparado en la Descripción Catalítica Dos expuesta anteriormente. Para los Ejemplos 1-14 y los Ejemplos Comparativos C1-C4, el cocatalizador fue tris(pentafluorofenil)borano, disponible como una disolución al 3% en peso en los hidrocarburos mixtos Isopar™-E, de Boulder Scientific. Se proporcionó aluminio en la forma de una disolución de metilalumoxano modificado (MMAO Tipo 3A) en heptano, que está disponible a un 2 por ciento en peso de concentración de aluminio en Akzo Nobel Chemical Inc.

Se dejó un tiempo de permanencia suficiente para que el complejo metálico y cocatalizador reaccionaran antes de ser introducidos en el reactor de polimerización. Para las reacciones de polimerización de los Ejemplos 1-14 y los Ejemplos Comparativos C1-C4, la presión del reactor se mantuvo constante a aproximadamente 475 psig (3380 kPa). El contenido de etileno del reactor, en cada uno de los Ejemplos 1-14 y los Ejemplos Comparativos C1-C4, después de alcanzar el estado de equilibrio, se mantuvo en las condiciones especificadas en la Tabla Uno.

Después de la polimerización, la corriente de salida del reactor es introducida en un separador, donde el polímero fundido es separado del (de los) comonómero(s) sin reaccionar, etileno sin reaccionar, hidrógeno sin reaccionar, y corriente de la mezcla diluyente. El polímero fundido a continuación se corta en hebras o se peletiza y, después de enfriarse en un baño de agua o peletizador, los pelets sólidos se recogen. La Tabla I describe las condiciones de polimerización y las propiedades del polímero resultante.

TABLA UNO

	C1	Ej. 1	C2	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	C3	Ej. 8	C4	Ej. 9	Ej. 10	Ej. 13	Ej. 14
Alimentación de etileno (lb/h) (kg/h)	2,0 (0,91)	2,0 (0,91)	2,0 (0,91)	2,0 (0,91)	2,0 (0,91)	2,0 (0,91)	3,0 (1,4)	3,0 (1,4)	3,0 (1,4)	3,0 (1,4)	3,0 (1,4)	3,0 (1,4)	3,0 (1,4)
Relación comonomero:olefina (porcentaje en moles)	18,00	18,10	12,40	12,50	12,50	8,50	11,80	9,10	7,40	7,40	7,30	17,10	12,70
Relación hidrógeno:etileno (porcentaje en moles)	0,00	1,22	0,26	0,48	1,26	0,66	0,34	0,54	0,42	0,56	0,76	0,54	0,62
Relación diluyente:etileno (en base a peso)	10,20	9,80	10,60	11,10	11,10	9,30	9,99	9,99	8,59	8,59	8,59	9,99	9,00
Concentración de metal en el catalizador (ppm)	4	4	4	4	4	2	3	3	3	3	3	8	8
Caudal de catalizador (lb/h) (kg/h)	0,280 (0,127)	0,313 (0,142)	0,272 (0,123)	0,316 (0,143)	0,428 (0,194)	0,386 (0,175)	0,449 (0,203)	0,450 (0,204)	0,466 (0,211)	0,555 (0,252)	0,713 (0,323)	0,392 (0,178)	0,207 (0,094)
Concentración de cocatalizador (ppm)	88	88	88	88	88	44	88	88	88	88	88	353	353
Caudal de cocatalizador (lb/h) (kg/h)	0,408 (0,185)	0,455 (0,206)	0,396 (0,180)	0,460 (0,209)	0,624 (0,283)	0,561 (0,254)	0,490 (0,222)	0,490 (0,222)	0,500 (0,227)	0,605 (0,274)	0,777 (0,352)	0,278 (0,126)	0,150 (0,068)
Concentración de aluminio (ppm)	10	10	10	10	10	5	9,8	9,8	9,8	9,8	9,8	39,8	39,8

	C1	Ej. 1	C2	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	C3	Ej. 8	C4	Ej. 9	Ej. 10	Ej. 13	Ej. 14
Caudal de aluminio (lb/h) (kg/h)	0,385 (0,174)	0,431 (0,196)	0,375 (0,170)	0,438 (0,199)	0,590 (0,268)	0,528 (0,240)	0,461 (0,209)	0,468 (0,212)	0,480 (0,218)	0,574 (0,260)	0,731 (0,332)	0,260 (0,118)	0,141 (0,064)
Temperatura del reactor (°C)	110	110	110	110	110	110	110	110	120	110	110	110	110
Concentración de etileno en la corriente de salida del reactor (porcentaje en peso)	2,17	2,48	1,80	1,69	1,65	2,99	1,75	1,71	1,41	2,17	2,48	1,65	2,99
Densidad del polímero (g/cm ³)	0,858	0,855	0,875	0,871	0,870	0,897	0,872	0,883	0,898	0,897	0,894	0,868	0,887
Viscosidad en estado fundido del polímero a 177°C (centipoise (mPa.s))	309000*	350	39000*	4200	355	5200	15,000	5000	15,000	5200	2500	5290	5000
Índice de fusión del polímero (I ₂ a 190°C)	32	16200*	246	1800*	16000*	1500*	583*	1500*	580*	1500*	2900*		
Mw del polímero	60,400	8,700	30,100	16,500	7,900	15,600	23,200	16,200	20,300	16,100	12,000		
Mn del polímero	29,100	4,600	17,100	9,100	4,300	8,700	11,900	8,200	10,400	8,900	5,800		
Mw/Mn del polímero	2,08	1,89	1,76	1,81	1,84	1,79	1,95	1,98	1,95	1,81	2,07		
Temperatura pico de cristalización por DSC (°C)	23,73	27,13	55,73	55,44	59,05	78,57	55,73	69,27	79,85	78,57	81,22	47,15	65,65
Temperatura pico de fusión por DSC (°C)	45,63	57	68	67	67	91,04	68	81,97	92,62	91,04	92,43	55	78,06

	C1	Ej. 1	C2	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	C3	Ej. 8	C4	Ej. 9	Ej. 10	Ej. 13	Ej. 14
Porcentaje total de cristalinidad por DSC	7,46	9,98	18,94	17,78	19,55	36,3	18,94	28,18	36,76	36,3	37,81	13,06	26,39
FIGURA N°		2(A)	3(B)	3(C)	3(D)	4	7 (b)					8	9

* Calculado en base a correlaciones de viscosidad en estado fundido de acuerdo con la fórmula:

$$I_2 = 3,6126(10^{\log(\eta)-8,6928})^{-1,1363})-9,3185,$$

donde η = viscosidad en estado fundido a 177°C

ES 2 268 724 T3

Ejemplo 15 y Ejemplo Comparativo C5

Los productos poliméricos del Ejemplo 15 y el Ejemplo Comparativo C5 se produjeron en un procedimiento de polimerización en disolución usando un reactor con bucle de recirculación bien mezclado. Cada polímero fue estabilizado con 2000 ppm del estabilizante polifenólico impedido IRGANOX™ 1076 (disponible en Ciba-Geigy Corporation) y 35 ppm de agua desionizada (como agente neutralizador del catalizador).

El etileno y el hidrógeno (así como cualquier etileno e hidrógeno que se reciclan del separador, se combinaron en una corriente antes de ser introducidos en la mezcla diluyente, una mezcla de hidrocarburos saturados C₈-C₁₀, por ejemplo, ISOPAR™-E (disponible en Exxon Chemical Company) y el comonómero, 1-octeno.

El complejo metálico y cocatalizadores se combinaron en una única corriente y se inyectaron también de manera continua en el reactor. El catalizador fue como el preparado en la Descripción Catalítica Dos expuesta anteriormente; el cocatalizador primario fue tri(pentafluorofenil)borano, disponible en Boulder Scientific como una disolución al 3 por ciento en peso en los hidrocarburos mixtos ISOPAR-E; y el cocatalizador secundario fue metilalumoxano modificado (MMAO Tipo 3A), disponible en Akzo Nobel Chemical Inc. como una disolución en heptano que tiene un 2 por ciento en peso de aluminio.

Se dejó un tiempo de permanencia suficiente para que el complejo metálico y cocatalizador reaccionaran antes de ser introducidos en el reactor de polimerización. La presión en el reactor se mantuvo constante a aproximadamente 475 psig (3380 kPa).

Después de la polimerización, la corriente de salida del reactor se introdujo en un separador donde el polímero fundido se separó del (de los) comonómero(s) sin reaccionar, etileno sin reaccionar, hidrógeno sin reaccionar y corriente de mezcla diluyente, que a su vez se recicló para su combinación con comonómero nuevo, etileno, hidrógeno y diluyente para su introducción en el reactor. El polímero fundido posteriormente se cortó en hebras o se peletizó, y, después de ser enfriado en un baño de agua o peletizador, se recogieron los pelets sólidos. La Tabla Dos describe las condiciones de polimerización y las propiedades del polímero resultante.

(Tabla pasa a página siguiente)

ES 2 268 724 T3

TABLA DOS

	C5	Ej. 15
Caudal de etileno nuevo (lbs/h) (kg/h)	140 (63,5)	140 (63,5)
Caudal de etileno total (lbs/h) (kg/h)	146,2 (66,32)	146,17 (66,30)
Caudal de octeno nuevo (lbs/h) (kg/h)	45,4 (20,6)	49,5 (22,4)
Caudal de octeno total (lbs/h) (kg/h)	No determinado	112 (50,8)
Concentración total de octeno (porcentaje en peso)	No determinado	11,4
Caudal de hidrógeno nuevo (cm ³ normales/min)	4025	5350
Caudal de disolvente y octeno (lbs/h) (kg/h)	840 (381)	839,4 (380,8)
Tasa de conversión de etileno (porcentaje en peso)	90,7	90,3
Temperatura del reactor (°C)	109,86	119,8
Temperatura de alimentación (°C)	15	15
Concentración de catalizador (ppm)	70	70
Caudal de catalizador (lbs/h) (kg/h)	0,725 (0,329)	1,265 (0,5738)
Concentración de cocatalizador primario (ppm)	1200	2031
Caudal de cocatalizador primario (lbs/h) (kg/h)	2,96 (1,34)	1,635 (0,7416)
Relación molar cocatalizador primario a catalizador (B:Ti)	2,96	3,48
Concentración de cocatalizador secundario (ppm)	198	198
Caudal de cocatalizador secundario (lbs/h) (kg/h)	0,718 (0,326)	1,258 (0,571)
Relación molar cocatalizador secundario a catalizador (Al:Ti)	5	4,986
Densidad del producto (g/cm ³)	0,8926	0,8925
Viscosidad del producto en estado fundido a 177°C	12,500	4,000

	C5	Ej. 15
(centipoise)		
Índice de fusión del polímero (I ₂ a 190°C)*	686*	1,900*
Mn del polímero	12,300*	8,900*

* Calculado en base a correlaciones de viscosidad en estado fundido de acuerdo con las fórmulas:

$$I_2 = 3,6126(10^{\log(\eta) - 6.6923\gamma - 1.1363}) - 9,3185,$$

$$M_n = 10^{[(\log \eta + 10.46)/3.56]}$$

donde η = viscosidad en estado fundido a 177°C.

Excepto como se apunta, el Ejemplo 17 fue preparado de acuerdo con el procedimiento expuesto anteriormente con respecto a los Ejemplos 1-14. En particular, el Ejemplo 17 fue preparado usando un catalizador preparado de acuerdo con el Procedimiento de Catalizador 2. Los aditivos empleados fueron 1000 ppm del estabilizante polifenólico impedido Irganox™ 1076 (disponible en Ciba-Geigy Corporation) y 100 ppm de agua.

Las condiciones de ejecución empleadas y una descripción de los polímeros resultantes se expone en la siguiente Tabla Tres:

(Tabla pasa a página siguiente)

ES 2 268 724 T3

TABLA TRES

		Ej. 17
5	Caudal de etileno nuevo (lbs/h) (kg/h)	2,5 (1,1)
	Caudal de etileno total (lbs/h) (kg/h)	2,5 (1,1)
10	Caudal de octeno nuevo (lbs/h) (kg/h)	1,9 (0,86)
	Caudal de octeno total (lbs/h)	1,9
15	Concentración total de octeno (porcentaje en peso)	11,44
	Caudal de hidrógeno nuevo (cm ³ normales/min)	199,9
20	Caudal de disolvente y octeno (lbs/h) (kg/h)	14,1 (6,40)
	Tasa de conversión de etileno (porcentaje en peso)	75,2
25	Temperatura del reactor (°C)	119,8
	Temperatura de alimentación (°C)	26,9
30	Concentración de catalizador (ppm)	12
	Caudal de catalizador (lbs/h) (kg/h)	0,4543 (0,2061)
35	Concentración de cocatalizador primario (ppm)	92
	Caudal de cocatalizador primario (lbs/h) (kg/h)	0,67 (0,30)
40	Relación molar cocatalizador primario a catalizador (B:Ti)	-
	Concentración de cocatalizador secundario (ppm)	-
45	Caudal de cocatalizador secundario (lbs/h) (kg/h)	-
	Relación molar cocatalizador secundario a catalizador (Al:Ti)	
50	Densidad del producto (g/cm ³)	0,890
	Viscosidad del producto en estado fundido a 177°C (centipoise (mPa.s))	350
55	Índice de fusión del polímero (h a 190°C)*	16.000
	Mn del polímero*	4500
60	* Calculado en base a correlaciones de viscosidad en estado fundido de acuerdo con las fórmulas: $I_2 = 3,6126(10^{\log(\eta)-6,6928})^{-1,1363} - 9,3185$, $Mn = 10^{[(\log \eta + 10,46)/3,56]}$	

donde η es la viscosidad en estado fundido a 177°C.

ES 2 268 724 T3

Ejemplos comparativos

En un reactor autoclave agitado de 4 litros, se introdujeron 865,9 g de hidrocarburo ISOPAR™-E (disponible en Exxon Chemical Company) y 800,4 g de 1-octeno. El reactor se calentó hasta 120°C y se añadió hidrógeno desde un cilindro de 75 cm³. Se añadió hidrógeno hasta causar una caída de presión de 1800 kPa en el cilindro. El reactor fue presurizado entonces hasta 3200 kPa de etileno. Se añadió el catalizador a la velocidad de 1 cm³/min. El catalizador fue como el preparado en la Preparación Catalítica Uno expuesta anteriormente, y fue mezclado con otros cocatalizadores a una relación de 1,5 mL de la Preparación Catalítica Uno 0,005 M, 1,5 mL de una disolución 0,015 M de tris(pentafluorofenil)borano en la mezcla de hidrocarburos ISOPAR-E (una disolución al 3 por ciento de tris(pentafluorofenil)borano en la mezcla de hidrocarburos ISOPAR-E está disponible en Boulder Scientific), 1,5 mL de una disolución 0,05 M de metilalumoxano modificado en la mezcla de hidrocarburos ISOPAR-E (MMAO Tipo 3A) (una disolución de MMAO de Tipo 3A en heptano con un contenido en aluminio de 2 por ciento en peso está disponible en Akzo Nobel Chemical Inc.), y 19,5 mL de la mezcla de hidrocarburos ISOPAR-E. Se suministró etileno bajo demanda. La temperatura y presión del reactor se fijaron en 120°C y 3200 kPa, respectivamente. La reacción continuó durante 23,1 minutos. En este tiempo, se detuvo la agitación y el contenido del reactor se transfirió a un hervidor de recogida, de vidrio. El producto del reactor se secó en un horno de vacío durante una noche.

El producto de etileno/octeno así preparado tuvo una densidad de 0,867 g/cm³, y un I₂ a 190°C de 842 g/10 min.

Los siguientes ejemplos comparativos adicionales representan polímeros de etileno/1-octeno sustancialmente lineales preparados de acuerdo con las enseñanzas de los documentos US-A-5.272.236 y US-A-5.278.272. Una descripción de los ejemplos comparativos, así como algunas propiedades representativas, se expone en la Tabla Cuatro.

(Tabla pasa a página siguiente)

TABLA CUATRO

	Densidad (g/cm ³)	Índice de fusión a 190°C (g/10 min)	Temperatura pico de cristalización por DSC (°C)	Temperatura pico de fusión por DSC (°C)	Porcentaje total de cristalinidad por DSC
Ej. Comparativo A	0,863	0,5	32,98	50,07	12,3
Ej. Comparativo B	0,863	14	39,84	57,41	13,95
Ej. Comparativo C	0,868	0,5	42,73	56,3	15,65
Ej. Comparativo D	0,87	1,0	47,24	55,34	13,5
Ej. Comparativo E	0,87	5	45,6	63,44	17,05
Ej. Comparativo F	0,87	30	49,13	60,72	18,62
Ej. Comparativo G	0,885	1	62,29	80,11	26,57
Ej. Comparativo H	0,885	30	66,63	84,43	28,15
Ej. Comparativo I	0,902	30	82,47	98,78	40,41
Ej. Comparativo J	0,902	4,3	80,84	99,04	39,14
Ej. Comparativo K	0,903	1	82,97	99,49	36,23
Ej. Comparativo L	0,915	1	95,78	109,0	47,91

Preparación de micrografías electrónicas de transmisión y análisis digital de las mismas

Se tomaron micrografías electrónicas de transmisión de los polímeros específicos de los Ejemplos y los Ejemplos Comparativos, y se exponen en las Figuras anteriores. En cada caso, los polímeros se formaron en placas moldeadas por compresión que tenían un grosor de 0,318 cm y un diámetro de 2,5 cm. Las placas se enfriaron a la velocidad de

15°C/minuto. La estructura cristalina fue revelada por oxidación preferente del polietileno amorfo por tetraóxido de rutenio. Las películas de polímero fueron expuestas durante 120 minutos a vapores de tetraóxido de rutenio generados a partir de una disolución de 0,2 g de cloruro de rutenio y 10 mL de una disolución al 5,35 por ciento en peso de hipoclorito sódico en 100 mL de agua. Se cortaron a temperatura ambiente secciones de la placa que tenían un grosor de 1000 angstroms con un microtomo Reichert Jung Ultracut E y se colocaron en una rejilla de cobre de malla 200 que tenía un soporte Formvar de polivinilo (el soporte está disponible en Electron Microscopy Sciences). La microscopía se hizo en un TEM JEOL 2000FX que funcionaba a un voltaje de aceleración de 100 kilovoltios. Las micrografías resultantes se exponen en las Figuras, representando 1 mm 0,01111 micrómetros.

Se obtuvieron imágenes digitales de ciertas de las micrografías electrónicas de transmisión usando un analizador de imágenes digitales Quantimet 570 (disponible en Leica, Inc.), mediante una videocámara CCD. Se aplicaron filtros blancos de sombrero de copa a las micrografías ópticas antes de la detección de los binarios, esto es, las lamelas se mostraron blancas contra un fondo gris. Los filtros fueron discos de aproximadamente 6 nanómetros de tamaño. Los umbrales de detección se fijaron comparando visualmente los binarios resultantes con las imágenes originales. Se hizo una edición mínima de los binarios para corregir omisiones o inclusiones obvias encontradas en el proceso de detección.

Se midieron las longitudes de las lamelas representadas. Se contaron las lamelas en cada uno de los siguientes intervalos de longitud: menores que 40 nanómetros, 40-60 nanómetros, 60-80 nanómetros, 80-100 nanómetros, 100-120 nanómetros, 120-140 nanómetros, 140-160 nanómetros, 160-180 nanómetros, 180-200 nanómetros, y mayores que 200 nanómetros. Se determinó la longitud lamelar media. Como todas las lamelas en la sección estaban enfocadas, esto es, no hubo lamelas ocultadas por otras lamelas, el número de lamelas por micrómetro cúbico se determinó multiplicando el número de lamelas por micrómetro cuadrado por el grosor de sección, esto es, 1000 angstroms.

REIVINDICACIONES

1. Un interpolímero homogéneo de

(a) etileno con

(b) al menos un comonómero seleccionado entre dienos conjugados o no conjugados, polienos, propeno, isobutileno, 1-buteno, 1-octeno, estireno, 1-hepteno, estirenos sustituidos con alquilo, tetrafluoroetileno, vinilbenzociclobuteno y nafténicos

polímero de etileno que se **caracteriza** por tener:

un peso molecular medio numérico (M_n) (determinado por cromatografía de permeación sobre gel) no mayor que 11.000;

un índice de fusión (I_2) a 190°C (calculado de acuerdo con la fórmula

$$I_2 = 3,6126(10^{\log(\eta)-6,6928})-9,3185,$$

donde η es la viscosidad de fusión en centipoise a 177°C) mayor que 1000;

una distribución de pesos moleculares, M_w/M_n , determinada por cromatografía de permeación sobre gel, de 1,5 a 2,5;

una densidad menor que 0,900 g/cm³; y

un punto de fluidez (determinado por ASTM D-97) mayor que 25°C.

2. Un interpolímero de etileno de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho comonómero se selecciona entre dienos C₄₋₄₀ no conjugados, estireno, estirenos sustituidos con alquilo, tetrafluoroetileno, vinilbenzociclobuteno, 1,4-hexadieno, y nafténicos.

3. Un interpolímero de etileno de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el comonómero se selecciona entre 1-propeno, isobutileno, 1-buteno, 1-hepteno y 1-octeno.

4. Un interpolímero de etileno de acuerdo con la reivindicación 3, en el que el comonómero se selecciona entre 1-buteno, 1-hepteno y 1-octeno.

5. Un interpolímero de etileno de acuerdo con la reivindicación 3, en el que el comonómero se selecciona entre 1-hepteno y 1-octeno.

6. Un interpolímero de etileno de acuerdo con la reivindicación 5, en el que el comonómero es 1-octeno.

7. Un interpolímero de etileno de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el polímero tiene una densidad de 0,850 a 0,869 g/cm³.

8. Un interpolímero de etileno de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el polímero tiene una densidad de 0,870 a 0,889 g/cm³.

9. Un interpolímero de etileno de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el polímero tiene una densidad de 0,890 a 0,899 g/cm³.

10. Un interpolímero de etileno de acuerdo con la reivindicación 1, que es un interpolímero semicristalino de etileno/ α -olefina que tiene lamelas de las cuales al menos el 60 por ciento son mayores que 40 nanómetros de longitud cuando se ven usando microscopía electrónica de transmisión.

11. Un interpolímero semicristalino de etileno/ α -olefina de acuerdo con la reivindicación 10, en el que la α -olefina es 1-octeno y hay al menos 240 lamelas por micrómetro cúbico.

12. Un interpolímero semicristalino de etileno/ α -olefina de acuerdo con la reivindicación 10 ó la reivindicación 11, en el que al menos el 20 por ciento de las lamelas tiene una longitud mayor que 60 nanómetros.

13. Un interpolímero semicristalino de etileno/ α -olefina de acuerdo con la reivindicación 10 ó la reivindicación 11, en el que al menos el 80 por ciento de las lamelas tiene una longitud mayor que 40 nanómetros.

ES 2 268 724 T3

14. Un interpolímero semicristalino de etileno/ α -olefina de acuerdo con la reivindicación 13, en el que al menos el 30 por ciento de las lamelas tiene una longitud mayor que 60 nanómetros.

15. Un interpolímero semicristalino de etileno/ α -olefina de acuerdo con la reivindicación 13, en el que al menos el 10 por ciento de las lamelas tiene una longitud mayor que 80 nanómetros.

16. Un interpolímero semicristalino de etileno/ α -olefina de acuerdo con la reivindicación 13, en el que al menos el 40 por ciento de las lamelas tiene una longitud mayor que 60 nanómetros.

17. Un interpolímero semicristalino de etileno/ α -olefina de acuerdo con la reivindicación 13, en el que al menos el 20 por ciento de las lamelas tiene una longitud mayor que 80 nanómetros.

18. Un interpolímero semicristalino de etileno/ α -olefina de acuerdo con la reivindicación 13, en el que al menos el 5 por ciento de las lamelas tiene una longitud mayor que 100 nanómetros.

19. Un interpolímero de etileno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicho I_2 es mayor que 1300.

20. Un interpolímero de etileno de acuerdo con la reivindicación 19, en el que dicho I_2 es mayor que 10.000.

21. Un interpolímero de etileno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que M_n es mayor que 2.500 y menor que 10.000.

22. Un interpolímero de etileno de acuerdo con la reivindicación 21, en el que M_n es mayor que 2.500 y menor que 5000.

23. Un interpolímero de etileno de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho punto de fluidez es mayor que 50°C.

24. Un interpolímero de etileno de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la distribución de pesos moleculares, M_w/M_n , determinada por cromatografía de permeación sobre gel, es menor que 2,0.

25. Un interpolímero de etileno de acuerdo con la reivindicación 1, en el que una distribución de pesos moleculares, M_w/M_n , determinada por cromatografía de permeación sobre gel, es de 1,79 a 1,98.

26. Un interpolímero semicristalino de etileno/ α -olefina de acuerdo con la reivindicación 11, en el que la α -olefina es 1-octeno y hay al menos 10 lamelas por micrómetro cúbico que tienen una longitud mayor que 100 nanómetros.

FIG.1A

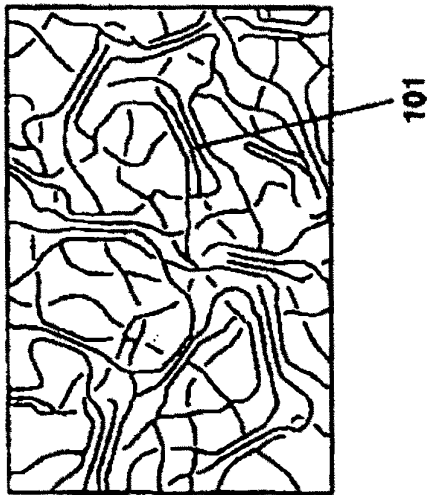


FIG.1B

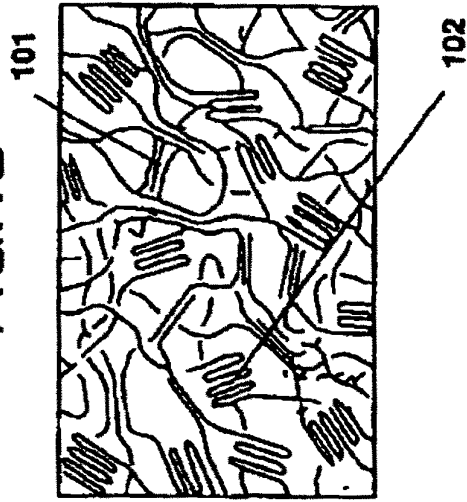


FIG.1C

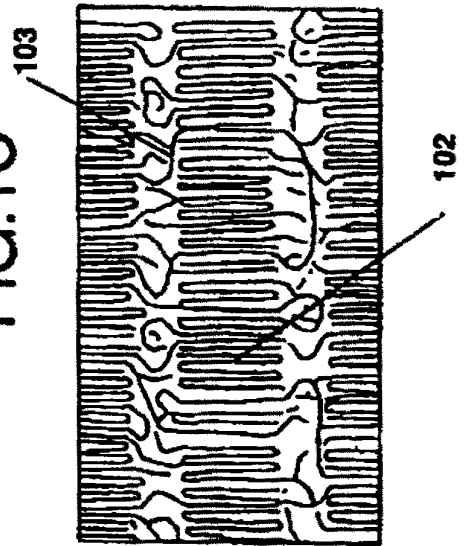


FIG.1D

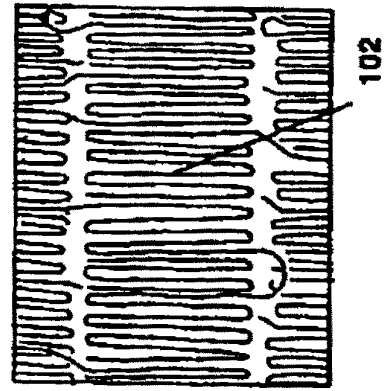




FIG.2A

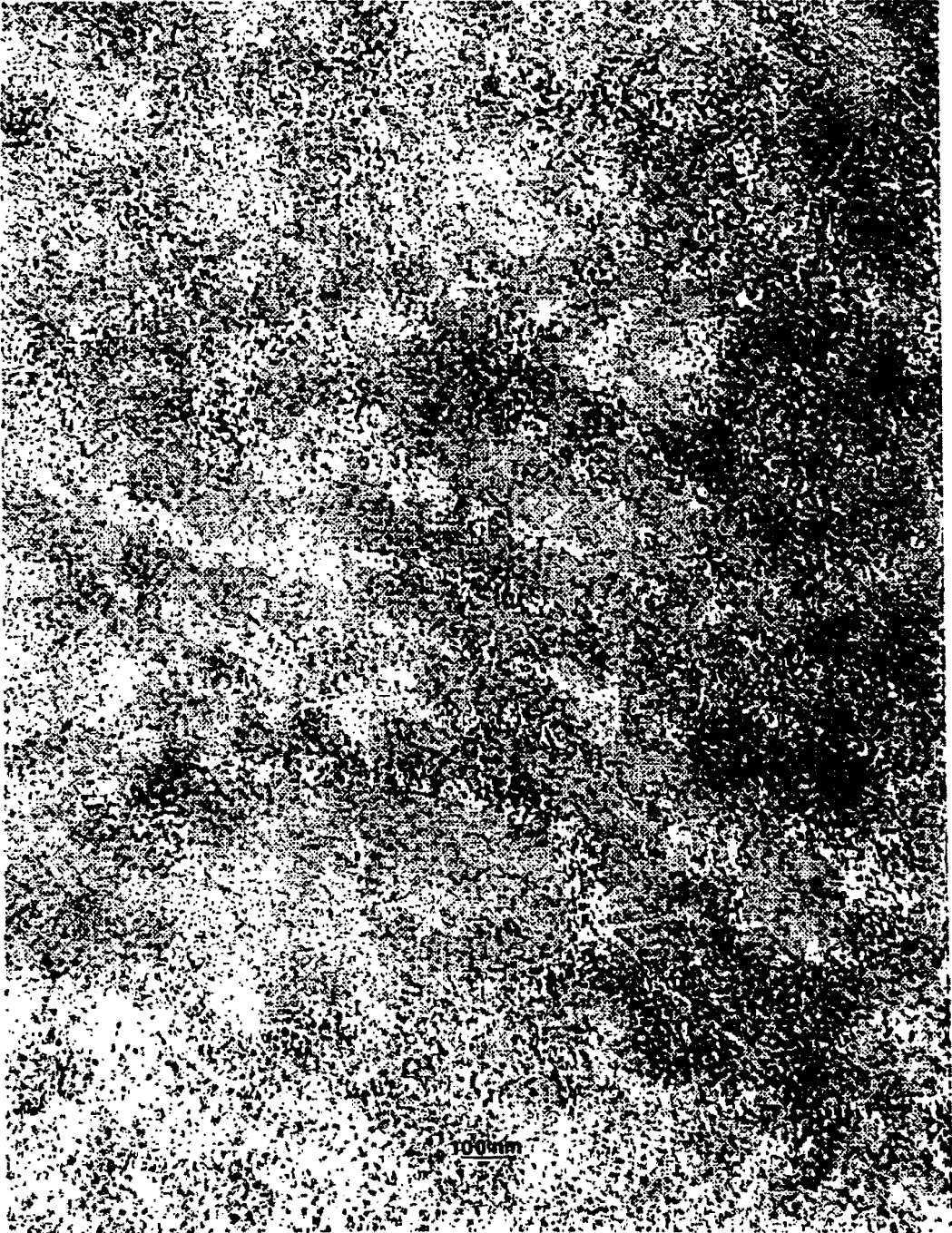


FIG.2B

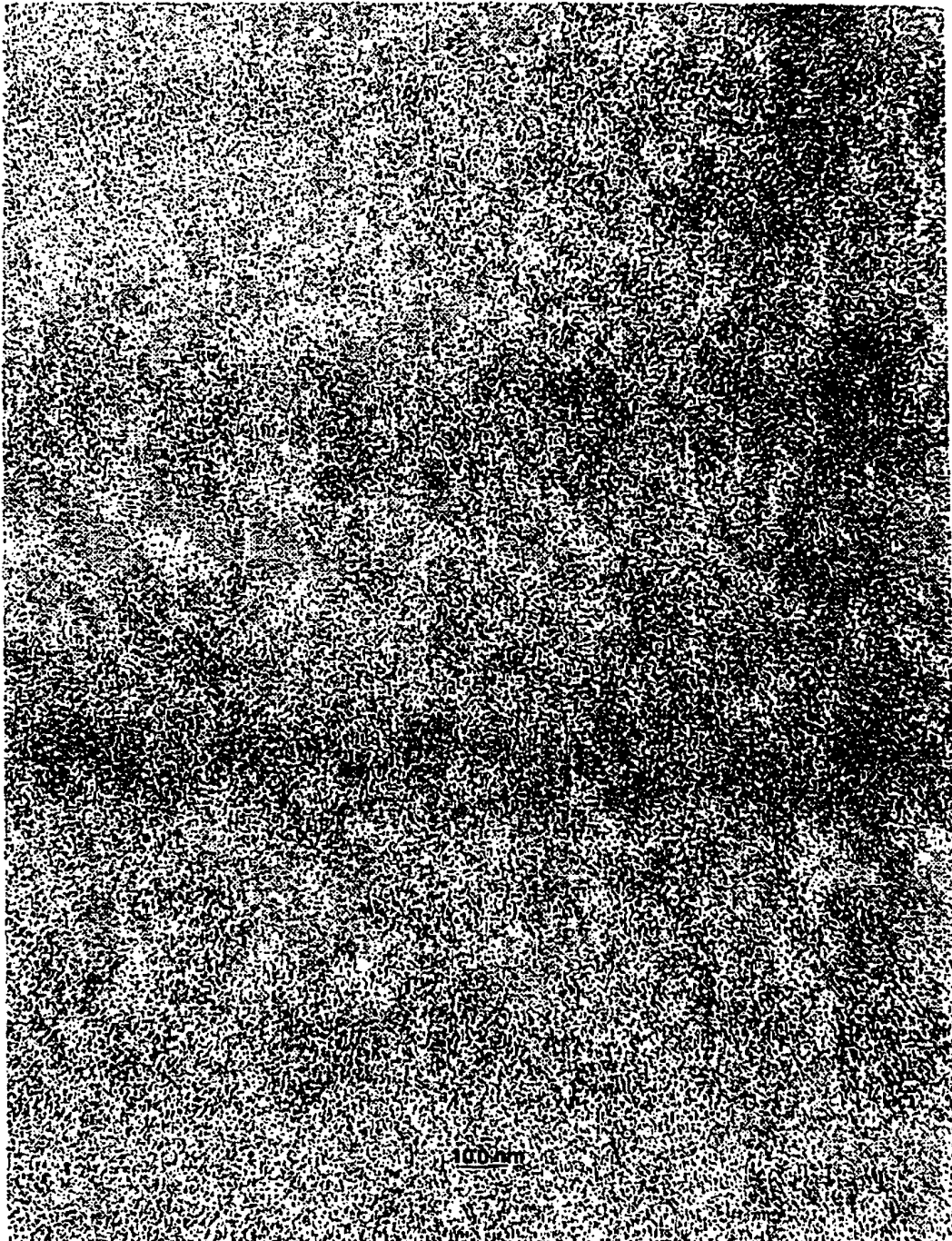


FIG.3A

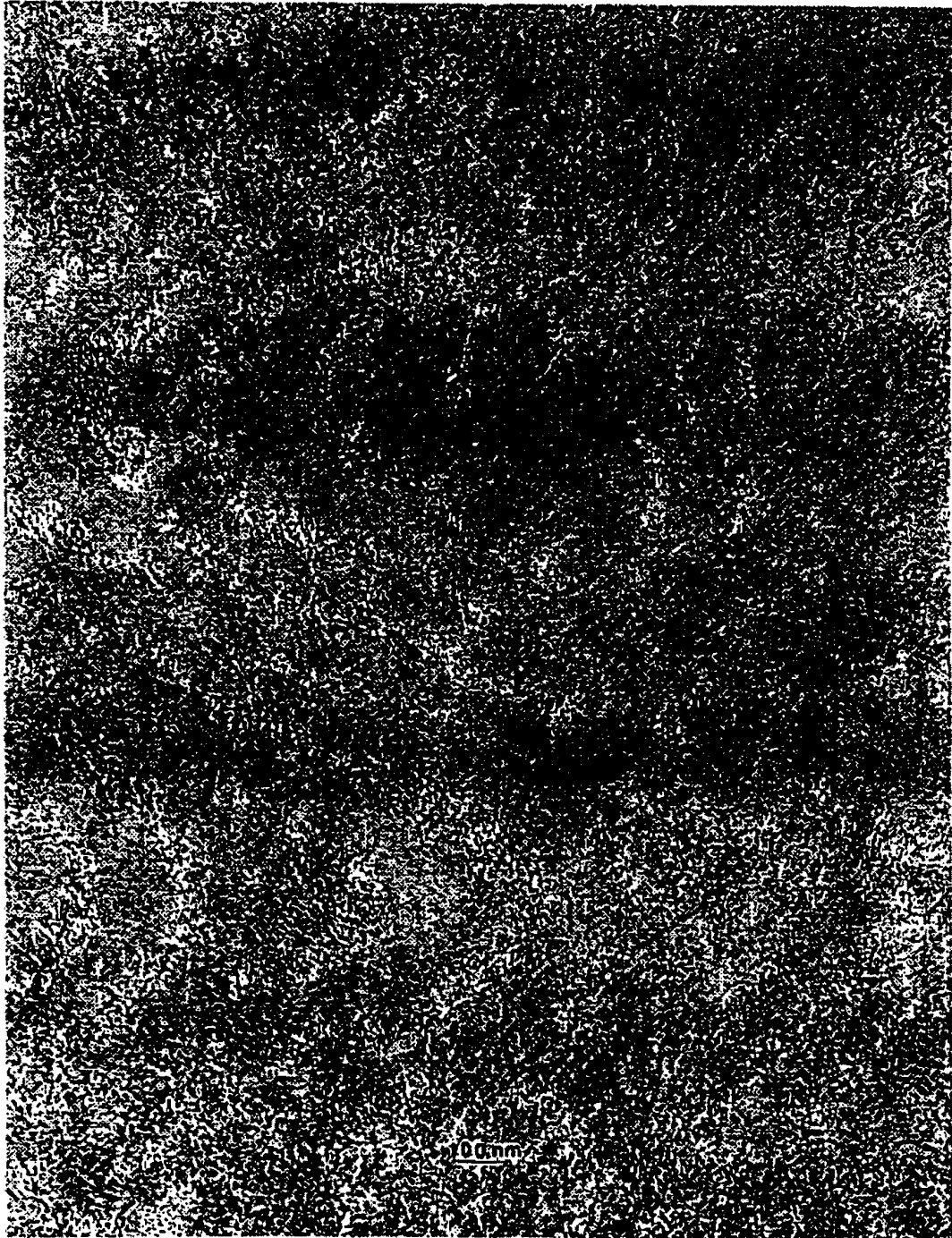


FIG.3B

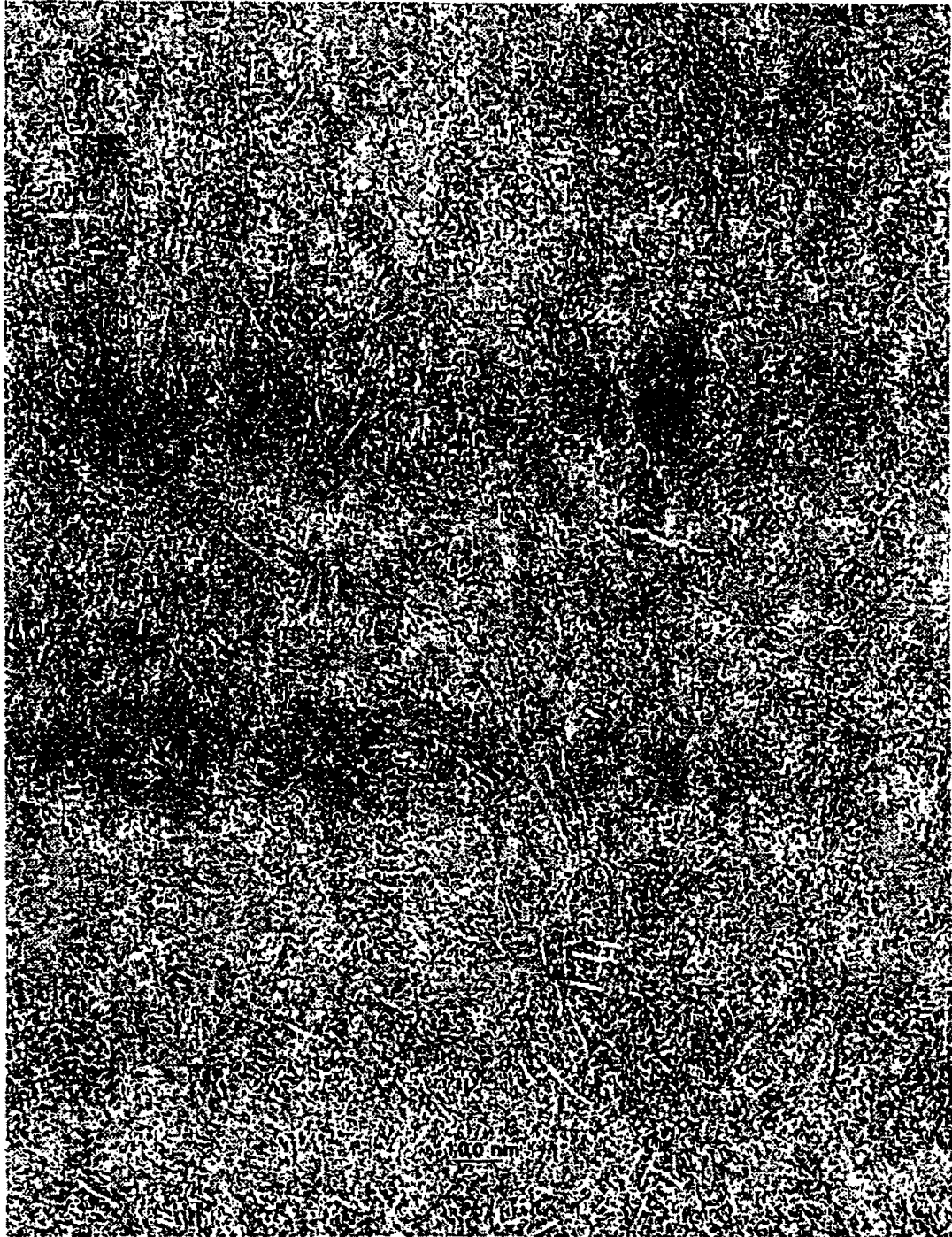


FIG.3C

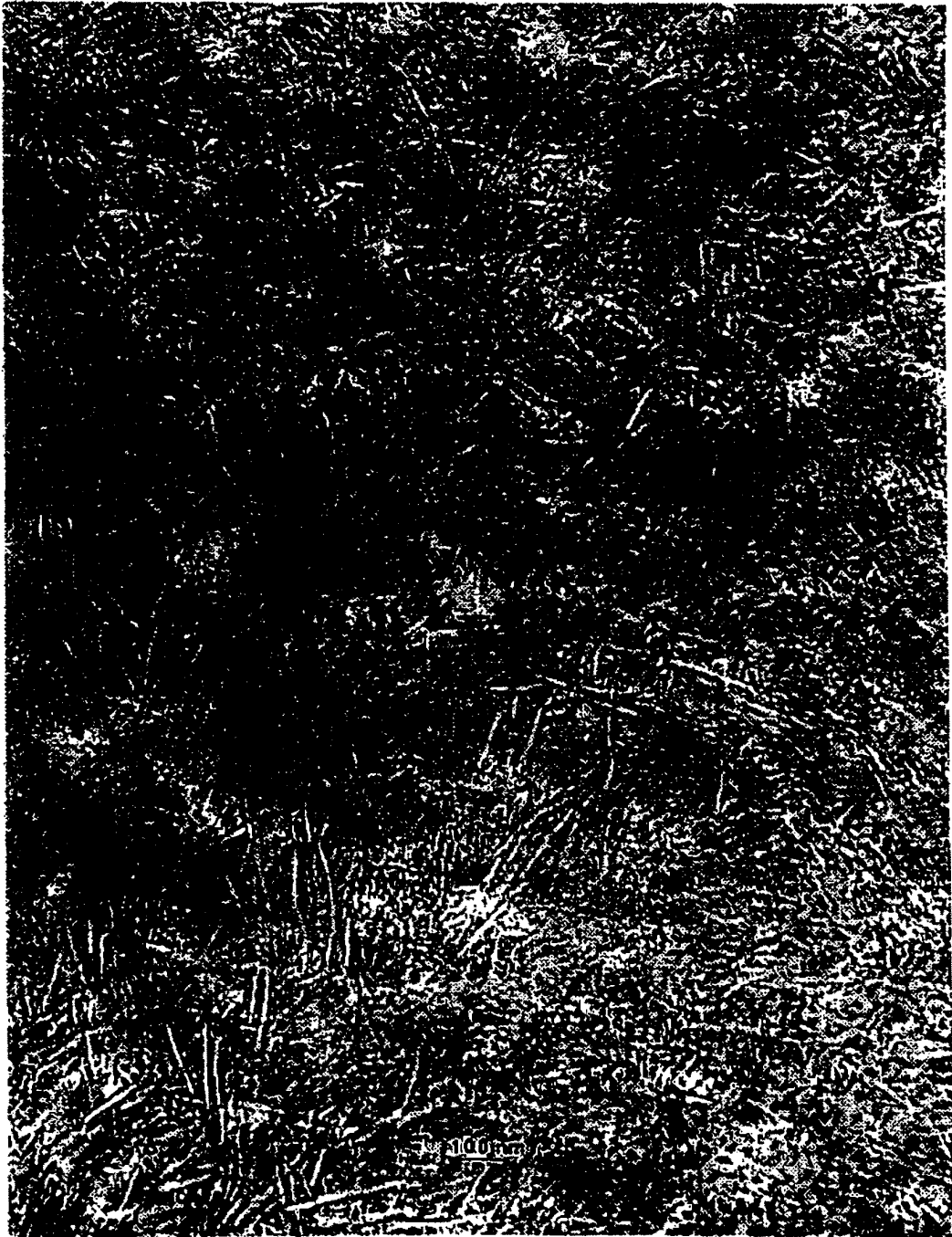


FIG.3D



FIG.4A



FIG.4B

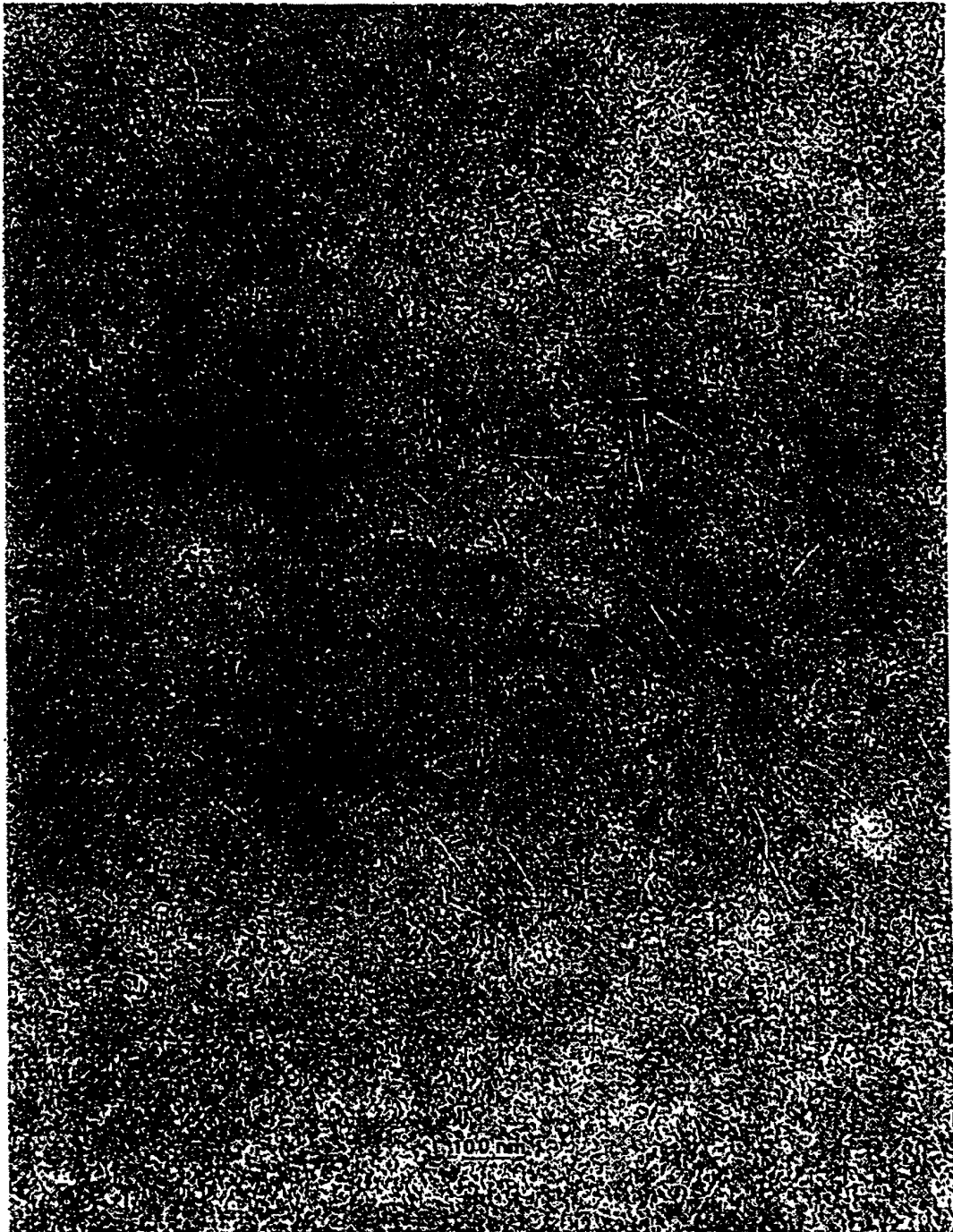


FIG.8

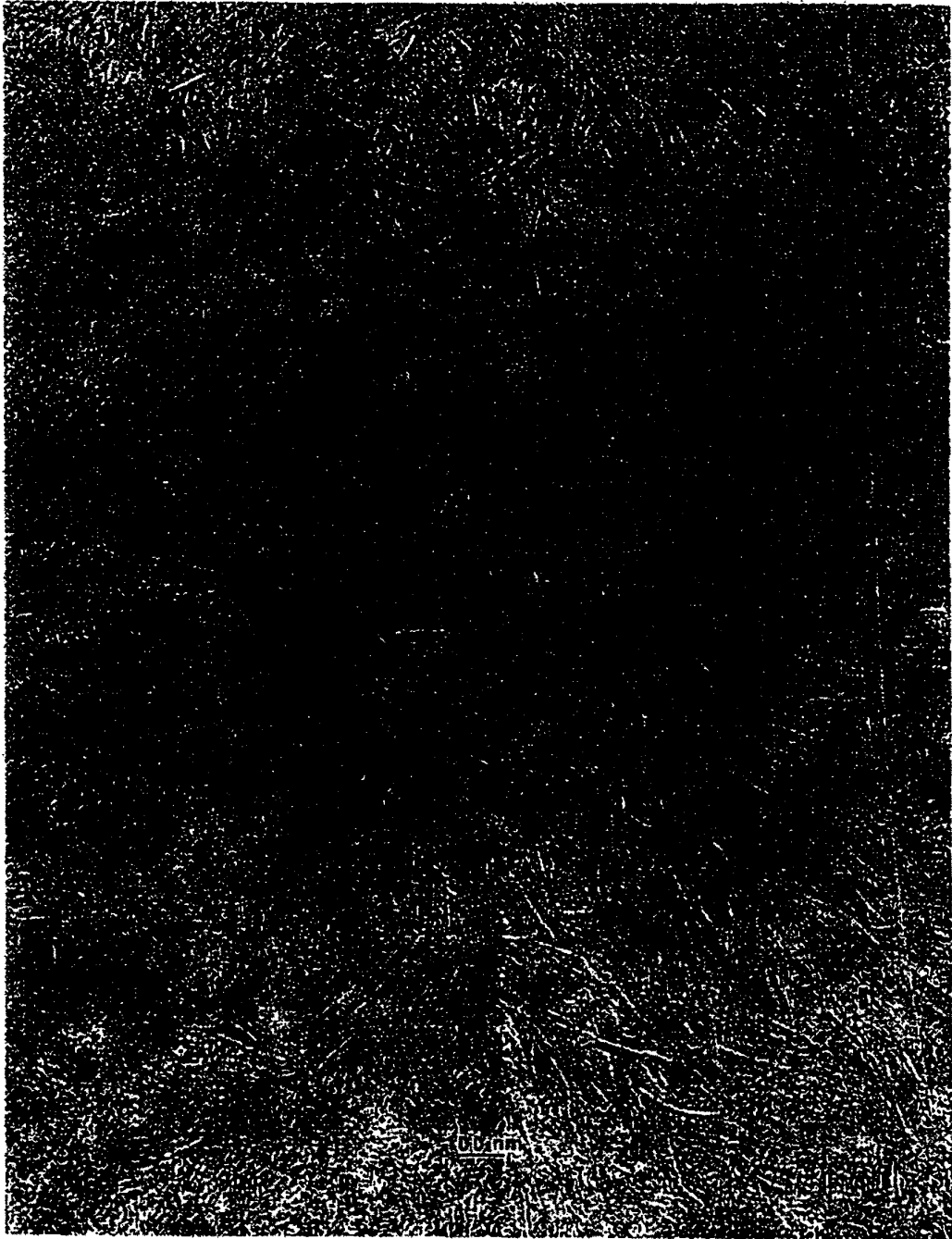


FIG.9

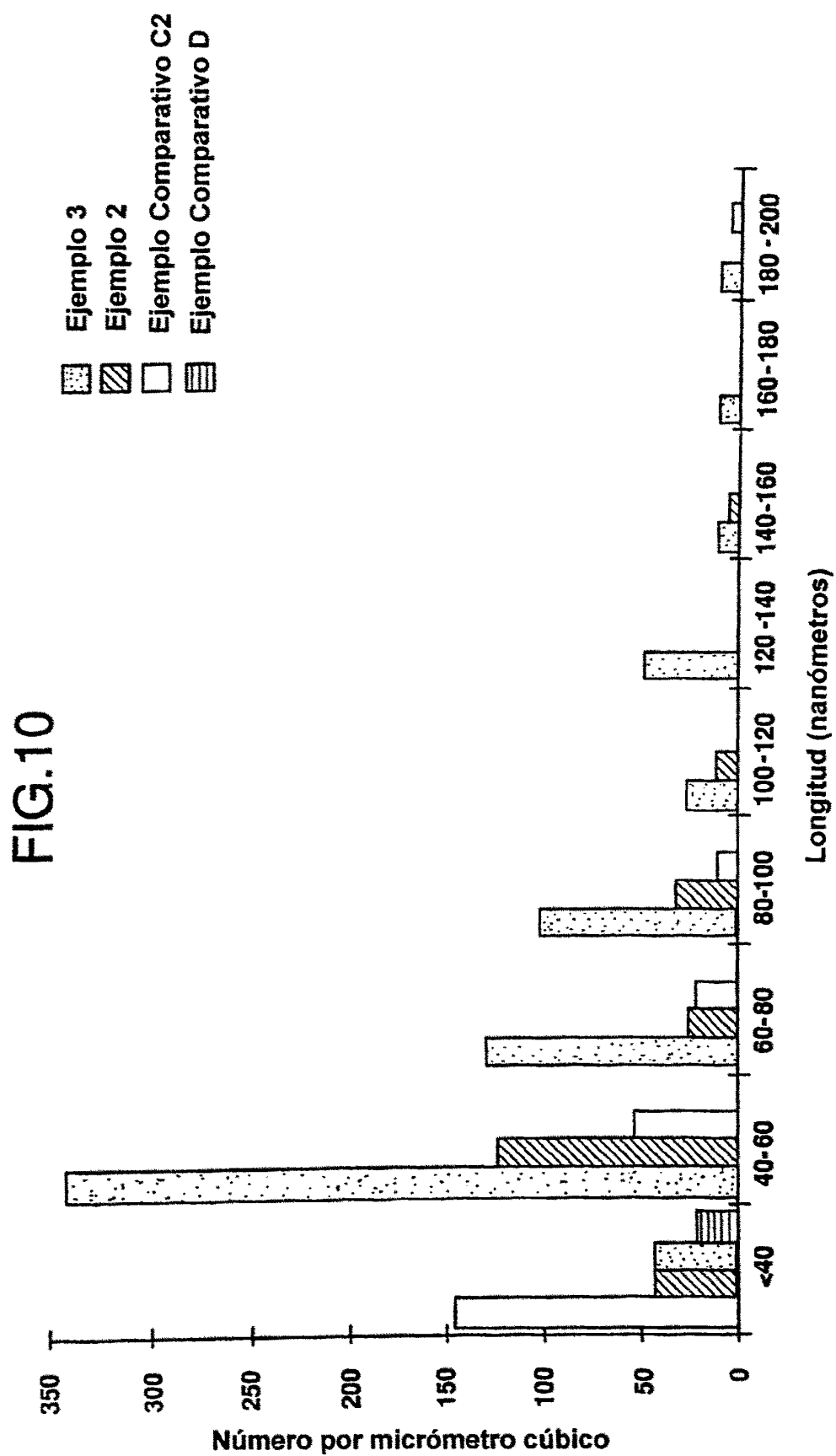


FIG.11

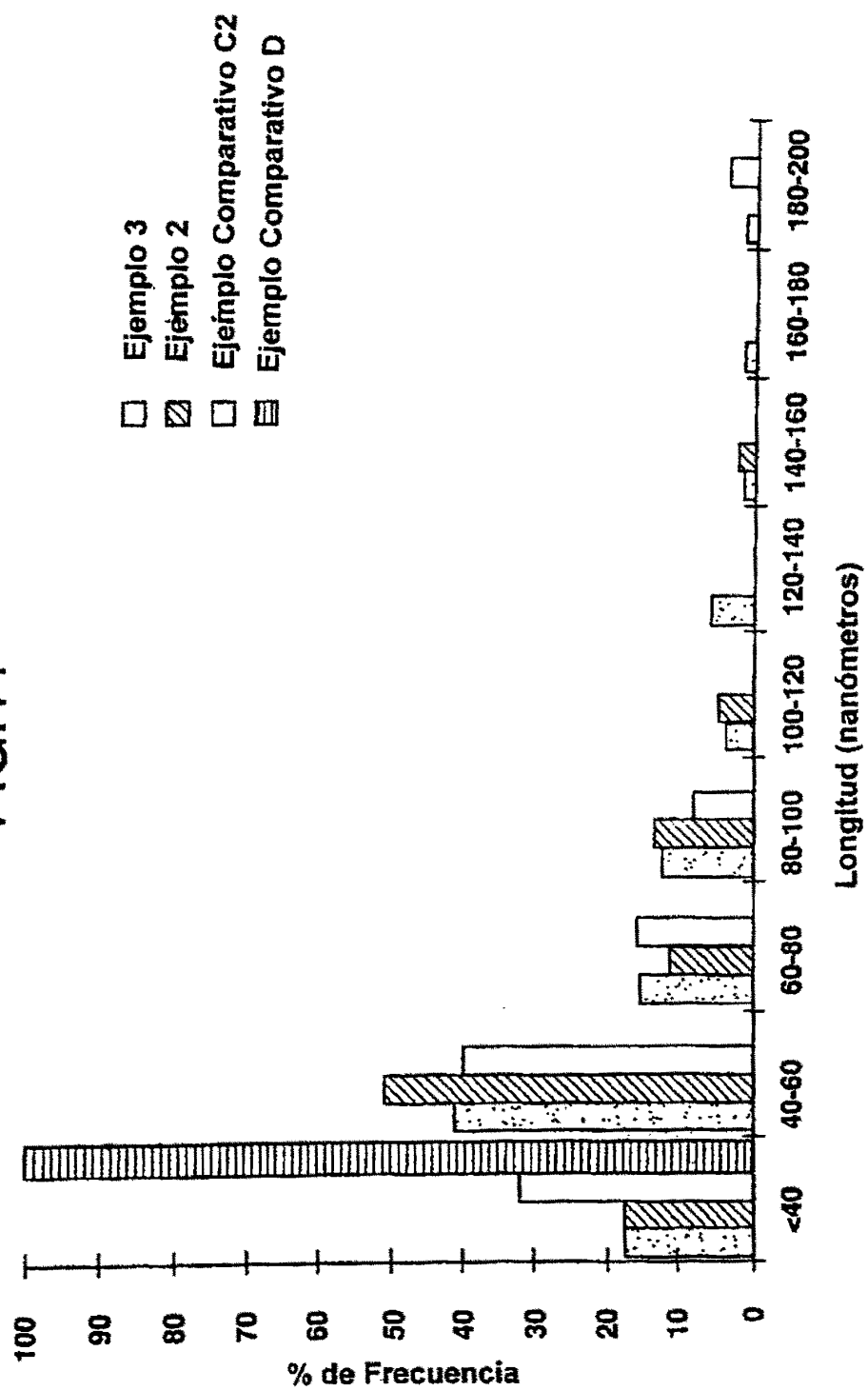


FIG.12

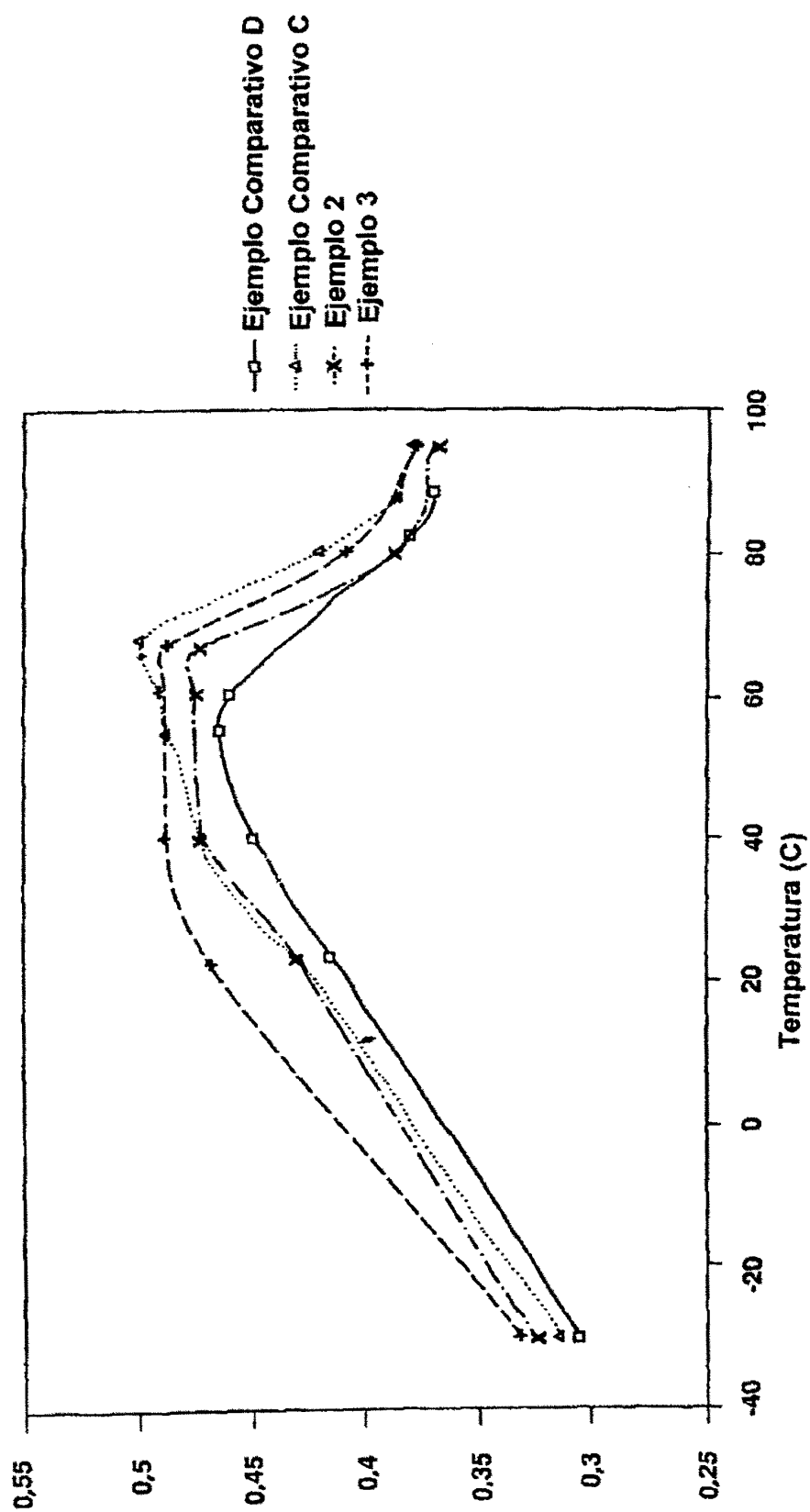


FIG.13

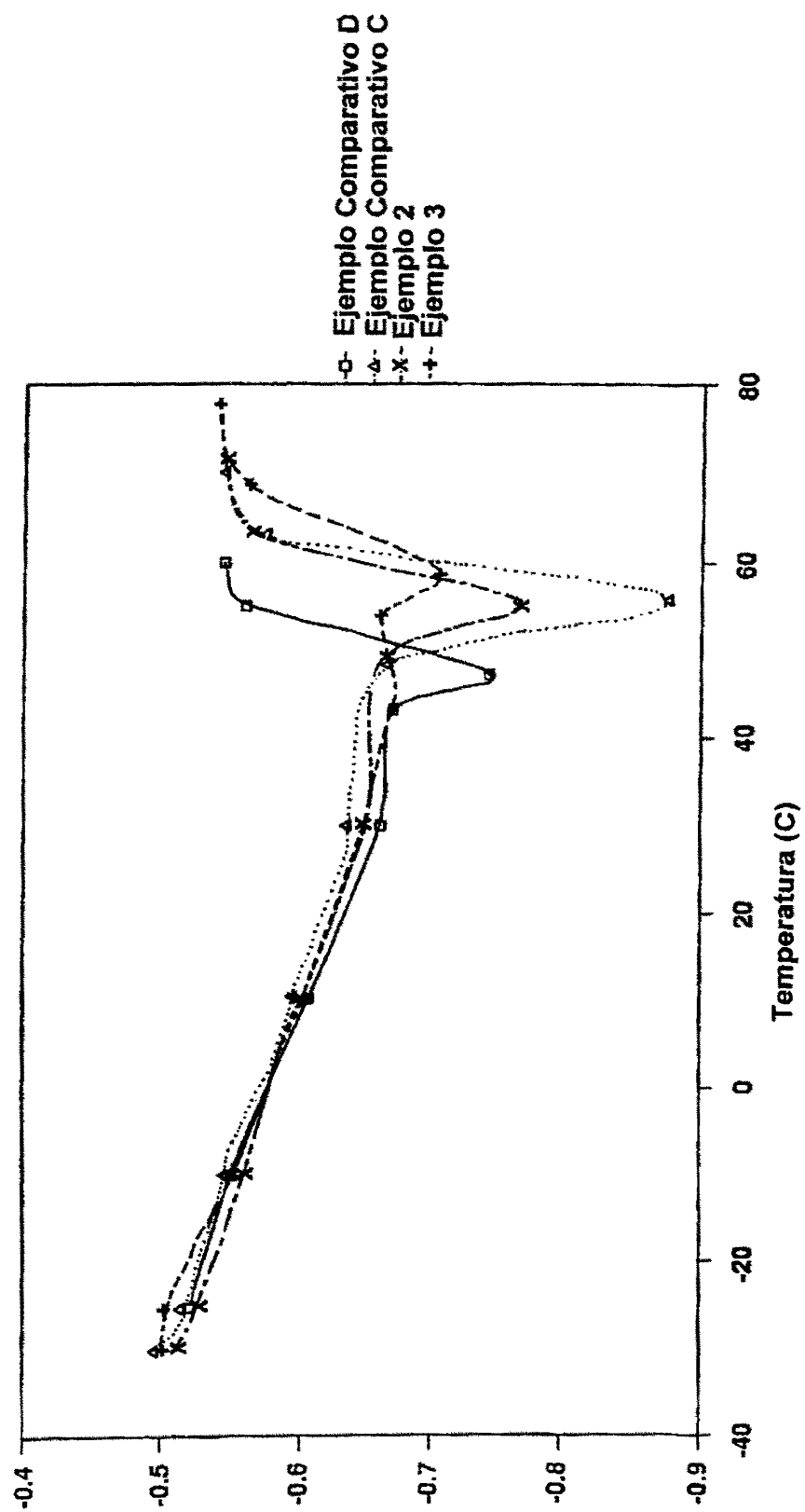


FIG.14

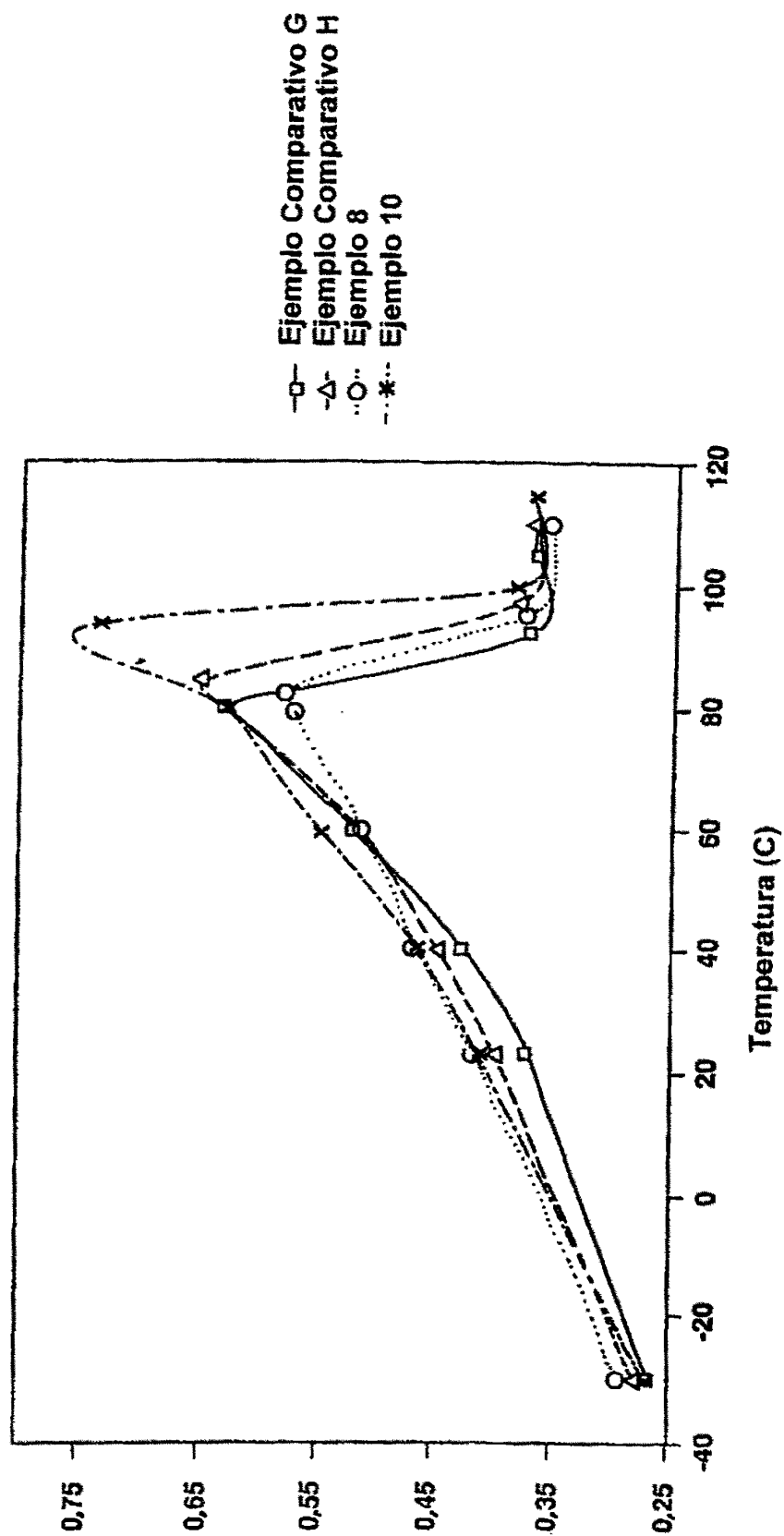


FIG.15

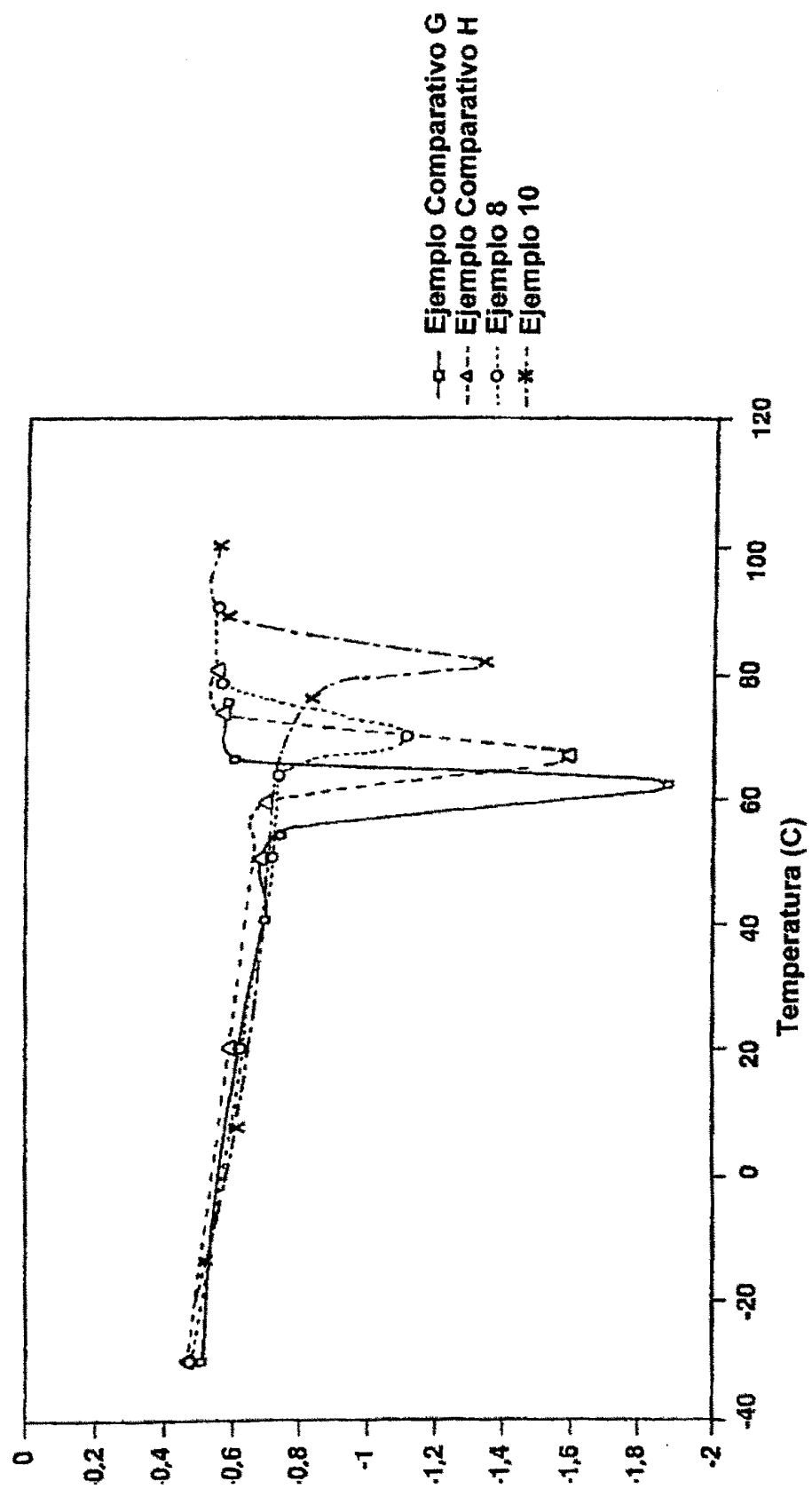


FIG.16

