(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 815 532**

(51) Int. CI.:

C08F 210/16 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.11.2015 PCT/IB2015/058757**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **26.05.2016 WO16079643**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.11.2015 E 15805624 (2)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.07.2020 EP 3221370**

(54) Título: **Soportes pasivados: catalizador, proceso, producto y película**

(30) Prioridad:

19.11.2014 CA 2871463

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
30.03.2021

(73) Titular/es:

NOVA CHEMICALS (INTERNATIONAL) S.A. (100.0%)
Avenue de la Gare 14
1700 Fribourg, CH

(72) Inventor/es:

MORRISON, DARRYL y
LAM, PATRICK

(74) Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

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

Soportes pasivados: catalizador, proceso, producto y película

Campo técnico

La presente invención se refiere a la preparación de copolímeros de etileno usando un catalizador de sitio único a base de fosfinimina soportado en un soporte de óxido inorgánico pasivado. El soporte pasivado se forma agregando un compuesto de organoaluminio, y a continuación cloruro de magnesio a, por ejemplo, sílice.

Antecedentes de la técnica

Los copolímeros de etileno que tienen buenas propiedades de procesabilidad y buenas propiedades físicas se fabrican frecuentemente mezclando dos composiciones de polietileno entre sí donde una resina imparte un nivel deseable de procesabilidad y una resina imparte buenas propiedades físicas, tales como unas buenas propiedades de resistencia al impacto por dardo o al desgarro cuando la mezcla es soplada en la película. En un esfuerzo por evitar la necesidad de mezclado del polímero, también se han desarrollado estrategias de catalizadores dobles o mixtos para usar en los reactores de polimerización. En otros casos, se han fabricado copolímeros de etileno que tienen propiedades físicas y de procesabilidad equilibradas usando un único catalizador en un único reactor. Véanse, por ejemplo, la publicación de solicitud de patente de EE.UU. N.º 2014/0100343 la cual describe la formación de una resina de polietileno fabricada usando un catalizador de fosfinimina soportado en sílice.

Además de los soportes inertes estándar tales como, por ejemplo, sílice, los catalizadores de sitio único también han sido soportados en materiales denominados "soporte pasivado" como se describe en la publicación de solicitud de patente de EE.UU. N.º 2013/0172500.

Divulgación de la invención

Ahora se describe que se pueden obtener composiciones de copolímero de etileno equilibradas para llevar a cabo la polimerización de etileno con un catalizador de fosfinimina el cual está inmovilizado en un soporte de sílice pasivado.

Se proporciona un proceso de polimerización de olefinas para producir un copolímero de etileno, comprendiendo el proceso poner en contacto etileno y al menos una alfa olefina que tiene de 3-8 átomos de carbono con un catalizador de polimerización en un reactor de fase gaseosa; en donde el copolímero de etileno tiene una densidad desde 0,916 g/cm^3 hasta 0,936 g/cm^3, un índice de fusión (I_2) desde 0,1 g/10 min hasta 2,0 g/10 min, una relación de índice de fluidez (I_{21}/I_2) superior a 22 pero inferior a 42, una distribución de peso molecular (M_w/M_n) desde 2,3 hasta 5,0, un perfil de distribución de comonómeros inverso según se determinó por GPC-FTIR, y un índice de amplitud de la distribución de la composición $CDBI_{50}$ desde 45 % en peso hasta 80 % en peso según se determinó por TREF; el catalizador de polimerización comprende un catalizador de fosfinimina, un soporte pasivado y un cocatalizador; y el soporte pasivado comprende sílice la cual ha sido tratada con i) un compuesto de organoaluminio y ii) cloruro de magnesio; en donde el cloruro de magnesio es generado por adición de un compuesto de diorganomagnesio y una fuente de cloruro a la sílice tratada con organoaluminio, siempre que la fuente de cloruro no sea un cloruro de metal de transición; y en donde el catalizador de fosfinimina tiene la fórmula: (1-R¥-Indenil)((t-Bu)$_3$P=N)TiX$_2$, donde R¥ es un grupo alquilo, un grupo arilo o un grupo bencilo y en donde cada uno del grupo alquilo, el grupo arilo, y el grupo bencilo está no sustituido o está sustituido con al menos un átomo de flúor; y X es un ligando activable.

También se describe en el presente documento un proceso de polimerización de olefinas para producir un copolímero de etileno, comprendiendo el proceso poner en contacto etileno y al menos una alfa olefina que tiene de 3-8 átomos de carbono con un catalizador de polimerización en un único reactor de fase gaseosa; teniendo el copolímero de etileno una densidad desde 0,916 g/cm^3 hasta 0,936 g/cm^3, y una relación de índice de fluidez (I_{21}/I_2) superior a 22 pero inferior a 42; en donde el catalizador de polimerización comprende un catalizador de fosfinimina, un soporte pasivado y un cocatalizador; y el soporte pasivado comprende sílice la cual ha sido tratada con i) un compuesto de organoaluminio y ii) cloruro de magnesio; en donde el cloruro de magnesio es generado por adición de un compuesto de diorganomagnesio y una fuente de cloruro a la sílice tratada con organoaluminio, siempre que la fuente de cloruro no sea un cloruro de metal de transición; y en donde el catalizador de fosfinimina tiene la fórmula: (1-R¥-Indenil)((t-Bu)$_3$P=N)TiX$_2$, donde R¥ es un grupo alquilo, un grupo arilo o un grupo bencilo y en donde cada uno del grupo alquilo, el grupo arilo, y el grupo bencilo está no sustituido o está sustituido con al menos un átomo de flúor; y X es un ligando activable.

También se describe en el presente documento un copolímero de etileno que tiene una densidad desde 0,916 g/cm^3 hasta 0,936 g/cm^3, un índice de fusión (I_2) desde 0,1 g/10 min hasta 2,0 g/10 min, una relación de índice de fluidez (I_{21}/I_2) superior a 22 pero inferior a 40, una distribución de peso molecular (M_w/M_n) desde 2,5 hasta 4,0, una distribución de peso molecular promedio z de menos de 3,0, un perfil de distribución de comonómeros inverso según se determinó por GPC-FTIR, y un índice de amplitud de la distribución de la composición $CDBI_{50}$ desde 50 % en peso hasta 80 % en peso según se determinó por TREF, y un perfil de TREF bimodal; en donde el copolímero de etileno se fabrica en

un único reactor de fase gaseosa usando un catalizador de polimerización que comprende: un catalizador de fosfinimina, un soporte pasivado y un cocatalizador; en donde el soporte pasivado comprende sílice la cual ha sido tratada con i) un compuesto de organoaluminio y ii) cloruro de magnesio; y en donde el cloruro de magnesio es generado por adición de un compuesto de diorganomagnesio y una fuente de cloruro a la sílice tratada con organoaluminio, siempre que la fuente de cloruro no sea un cloruro de metal de transición.

También se describe en el presente documento una capa de película que comprende un copolímero de etileno que tiene una densidad desde 0,916 g/cm^3 hasta 0,936 g/cm^3, un índice de fusión (I_2) desde 0,1 g/10 min hasta 2,0 g/10 min, una relación de índice de fluidez (I_{21}/I_2) superior a 22 pero inferior a 40, una distribución de peso molecular (M_w/M_n) desde 2,5 hasta 4,5, una distribución de peso molecular promedio z (M_z/M_w) de menos de 3,0, un perfil de distribución de comonómeros inverso según se determinó por GPC-FTIR, y un índice de amplitud de la distribución de la composición $CDBI_{50}$ desde 50 % en peso hasta 80 % en peso según se determinó por TREF, y un perfil de TREF bimodal; en donde el copolímero de etileno se fabrica en un único reactor de fase gaseosa usando un catalizador de polimerización que comprende: un catalizador de fosfinimina, un soporte pasivado y un cocatalizador; en donde el soporte pasivado comprende sílice la cual ha sido tratada con i) un compuesto de organoaluminio y ii) cloruro de magnesio; y en donde el cloruro de magnesio es generado por adición de un compuesto de diorganomagnesio y una fuente de cloruro a la sílice tratada con organoaluminio, siempre que la fuente de cloruro no sea un cloruro de metal de transición.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 muestra una cromatografía de permeación en gel (GPC) con detección del índice de refracción, de copolímeros de etileno fabricados de acuerdo con la presente invención así como también un copolímero de etileno comparativo.

La Figura 2A muestra una cromatografía de permeación en gel con detección infrarroja con transformada de Fourier (GPC-FTIR) obtenida para un copolímero de etileno fabricado de acuerdo con la presente invención. El contenido de comonómero, mostrado como el número de ramificaciones de cadena corta por 1000 (eje y), se proporciona con relación al peso molecular del copolímero (eje-x). La línea de la pendiente ascendente (de izquierda a derecha) es la ramificación de cadena corta (en ramificaciones de cadena corta por 1000 átomos) determinada por FTIR. Como se puede ver en la figura, el número de ramificaciones de cadena corta aumenta ligeramente a pesos moleculares más altos, y por lo tanto, la incorporación de comonómero se dice que es "ligeramente invertida".

La Figura 2B muestra una cromatografía de permeación en gel con detección infrarroja con transformada de Fourier (GPC-FTIR) obtenida para un copolímero de etileno fabricado de acuerdo con la presente invención. El contenido de comonómero, mostrado como el número de ramificaciones de cadena corta por 1000 (eje y), se proporciona con relación al peso molecular del copolímero (eje-x). La línea de la pendiente ascendente (de izquierda a derecha) es la ramificación de cadena corta (en ramificaciones de cadena corta por 1000 átomos) determinada por FTIR. Como se puede ver en la figura, el número de ramificaciones de cadena corta aumenta a pesos moleculares más altos, y por lo tanto, la incorporación de comonómero se dice que es "invertida".

La Figura 2C muestra una cromatografía de permeación en gel con detección infrarroja con transformada de Fourier (GPC-FTIR) obtenida para un copolímero de etileno fabricado de acuerdo con la presente invención. El contenido de comonómero, mostrado como el número de ramificaciones de cadena corta por 1000 (eje y), se proporciona con relación al peso molecular del copolímero (eje-x). La línea de la pendiente ascendente (de izquierda a derecha) es la ramificación de cadena corta (en ramificaciones de cadena corta por 1000 átomos) determinada por FTIR. Como se puede ver en la figura, el número de ramificaciones de cadena corta aumenta a pesos moleculares más altos, y por lo tanto, la incorporación de comonómero se dice que es "invertida".

La Figura 2D muestra una cromatografía de permeación en gel con detección infrarroja con transformada de Fourier (GPC-FTIR) obtenida para un copolímero de etileno fabricado de acuerdo con la presente invención. El contenido de comonómero, mostrado como el número de ramificaciones de cadena corta por 1000 (eje y), se proporciona con relación al peso molecular del copolímero (eje-x). La línea de la pendiente ascendente (de izquierda a derecha) es la ramificación de cadena corta (en ramificaciones de cadena corta por 1000 átomos) determinada por FTIR. Como se puede ver en la figura, el número de ramificaciones de cadena corta aumenta a pesos moleculares más altos, y por lo tanto, la incorporación de comonómero se dice que es "invertida".

La Figura 2E muestra una cromatografía de permeación en gel con detección infrarroja con transformada de Fourier (GPC-FTIR) obtenida para un copolímero de etileno comparativo fabricado de acuerdo con la presente invención. El contenido de comonómero, mostrado como el número de ramificaciones de cadena corta por 1000 (eje y), se proporciona con relación al peso molecular del copolímero (eje-x). La línea de la pendiente ascendente (de izquierda a derecha) es la ramificación de cadena corta (en ramificaciones de cadena corta por 1000 átomos) determinada por FTIR. Como se puede ver en la figura, el número de ramificaciones de cadena corta aumenta a pesos moleculares más altos, y por lo tanto, la incorporación de comonómero se dice que es "invertida".

La Figura 3 muestra los análisis de fraccionamiento por elución con aumento de temperatura (TREF) y los perfiles de copolímeros de etileno fabricados de acuerdo con la presente invención así como también un copolímero de etileno comparativo.

La Figura 4 muestra la representación gráfica del ángulo de fase frente al módulo del complejo y el ángulo de fase frente a la viscosidad del complejo para copolímeros de etileno fabricados de acuerdo con la presente invención, según se determinó mediante análisis dinamomecánico (DMA).

La Figura 5 muestra la representación gráfica del ángulo de fase frente al módulo del complejo y el ángulo de fase

frente a la viscosidad del complejo para copolímeros de etileno fabricados de acuerdo con la presente invención, según se determinó mediante análisis dinamomecánico (DMA).
La Figura 6 muestra la representación gráfica del ángulo de fase frente al módulo del complejo y el ángulo de fase frente a la viscosidad del complejo para copolímeros de etileno comparativos, según se determinó por DMA.
La Figura 7 muestra la representación gráfica del ángulo de fase frente al módulo del complejo para copolímeros de etileno fabricados de acuerdo con la presente invención y para copolímeros de etileno comparativos, según se determinó mediante análisis dinamomecánico (DMA).

Mejor modo de llevar a cabo la invención

La presente invención se refiere a un método para fabricar un soporte de óxido inorgánico pasivado, y a catalizadores de polimerización, procesos de polimerización y productos de polimerización los cuales se originan cuando se emplea tal soporte.

En la presente invención, la expresión "disolvente polar" o "disolvente donador" se entiende que connota un disolvente que tiene uno o más heteroátomos con densidad electrónica disponible. Los heteroátomos pueden seleccionarse de, por ejemplo, átomos de O, N, S, P. Ejemplos de disolventes polares o donadores incluyen, por ejemplo, agua, alcoholes, dialquiléteres y tetrahidrofurano (THF).

En la presente invención, la expresión "disolvente prótico" connota un disolvente que tiene H^+ (protón) reactivo o disociable. Ejemplos de disolventes próticos incluyen, por ejemplo, agua, alcoholes y aminas que tienen un hidrógeno unido a un átomo de oxígeno o a un átomo de nitrógeno. La expresión "disolvente aprótico" significa por tanto un disolvente que no tiene un H^+ (protón) disociable o disponible para reacción.

En la presente invención, un catalizador de polimerización comprenderá mínimamente un soporte pasivado, un catalizador de fosfinimina, y un cocatalizador.

En una realización de la invención, un catalizador de polimerización comprenderá un único catalizador del metal de transición, un soporte pasivado, un activador de catalizador, y opcionalmente un modificador del catalizador; en donde el catalizador de metal de transición es un catalizador de fosfinimina.

El soporte pasivado

El soporte pasivado es un soporte a base de un material de óxido inorgánico.

Los óxidos inorgánicos incluyen óxidos de metales de los grupos 2, 3, 4, 5, 13 y 14 generalmente, sílice, alúmina, sílice-alúmina, óxido de magnesio, circonia, titania, arcilla (por ejemplo, montmorillonita) y mezclas de los mismos. También pueden usarse soportes aglomerados, tales como aglomerados de sílice y arcilla, como soporte en la presente invención.

En realizaciones de la invención, se prefiere la sílice para usar como el óxido inorgánico.

Los soportes se utilizan generalmente en forma calcinada. Un soporte de óxido inorgánico, por ejemplo sílice, contendrá grupos hidroxilo de superficie ácida que reaccionarán con un catalizador de la polimerización. Antes de usarse, el óxido inorgánico puede deshidratarse para eliminar el agua y reducir la concentración de los grupos hidroxilo de la superficie. La calcinación o deshidratación de un soporte es bien conocida en la técnica. En realizaciones de la invención, el soporte se calcina a temperaturas por encima de 200 °C o por encima de 300 °C o por encima de 400 °C, o por encima de 500 °C. En otras realizaciones, el soporte se calcina a temperaturas de aproximadamente 500 °C a aproximadamente 1000 °C, o de aproximadamente 600 °C a aproximadamente 900 °C. En realizaciones de la invención, el soporte resultante puede estar exento de agua adsorbida y puede tener un contenido en hidroxilo superficial de aproximadamente 0,1 a 5 mmol/g de soporte, o de 0,5 a 3 mmol/g. La cantidad de grupos hidroxilo presentes en un soporte de sílice se puede determinar de acuerdo con el método divulgado por J. B. Peri y A. L. Hensley Jr., en J. Phys. Chem., 72 (8), 1968, pág. 2926.

Un material de soporte, tal como la sílice, tiene normalmente un área superficial de aproximadamente 10 a aproximadamente 900 m^2/g, un volumen de poros en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 4,0 cm^3/g y un tamaño promedio de partícula de aproximadamente 5 a aproximadamente 500 µm. En una realización específica, el material de soporte tiene un área superficial de aproximadamente 50 a aproximadamente 500 m^2/g, un volumen de poros en el intervalo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 3,5 cm^3/g y un tamaño promedio de partícula de aproximadamente 10 a aproximadamente 200 µm. En otra realización específica, el material de soporte tiene un área superficial de aproximadamente 100 a aproximadamente 400 m^2/g, un volumen de poros en el intervalo de aproximadamente 0,8 a aproximadamente 3,0 cm^3/g y un tamaño promedio de partícula de aproximadamente 5 a aproximadamente 100 µm.

Un material de soporte, tal como la sílice, tiene normalmente un tamaño promedio de poro (es decir, diámetro de poro) de aproximadamente 10 a aproximadamente 1000 Angstroms (Å). En una realización específica, el material de soporte

tiene un tamaño promedio de poro de aproximadamente 50 a aproximadamente 500 Å. En otra realización específica, el material de soporte tiene un tamaño promedio de poro de aproximadamente 75 a aproximadamente 350 Å.

El área superficial y el volumen de poros de un soporte se pueden determinar por adsorción de nitrógeno de acuerdo con técnicas B.E.T., que son bien conocidas en la técnica y se describen en el Journal of the American Chemical Society, 1938, v 60, pág. 309-319.

Un soporte de sílice que es adecuado para su uso en la presente invención tiene un área superficial alta y es amorfo. A modo de ejemplo, las sílices útiles están disponibles en el mercado como la marca registrada de Sylopol® 958, 955 y 2408 de Davison Catalysts, una división de W. R. Grace y Company y ES-70W de PQ Corporation.

Un "soporte pasivado" en la presente invención es un óxido inorgánico que ha sido tratado con un compuesto de organoaluminio y haluro de magnesio.

Para fabricar un soporte pasivado, el óxido inorgánico es tratado primero con un compuesto de organoaluminio y a continuación con un haluro de magnesio. En una realización de la invención, el haluro de magnesio es preferentemente cloruro de magnesio ($MgCl_2$). En la presente invención, el haluro de magnesio debe ser generado *in situ* combinando un compuesto de diorganomagnesio con una fuente de haluro. La generación de cloruro de magnesio *in situ,* por ejemplo, hace que el uso de disolventes polares o donadores, habitualmente requeridos para disolver $MgCl_2$, sea innecesario. Sin desear quedar ligados a teoría alguna, el resultado de dichos tratamientos es un soporte de óxido inorgánico pasivado el cual tiene en su superficie, y principalmente distribuido dentro de sus poros, un compuesto, red o matriz de haluro de magnesio. Aunque no se prefiere, el uso de un reactivo de Grignard en lugar de un reactivo de diorganomagnesio también se contempla por la invención, siempre que el reactivo de Grignard seleccionado sea al menos parcialmente soluble en un disolvente hidrocarburo que carece de grupos polares o donadores.

En una realización de la invención el soporte pasivado se forma llevando a cabo la siguiente secuencia de etapas:

i) deshidratar un óxido inorgánico en condiciones de calcinación;
ii) tratar el óxido inorgánico calcinado con un compuesto de organoaluminio;
iii) hacer reaccionar el producto de la etapa ii) con un compuesto de diorganomagnesio; y
iv) agregar una fuente de haluro (p. ej. cloruro) al producto de la etapa iii).

En una realización de la invención el soporte pasivado se forma llevando a cabo la siguiente secuencia de etapas:

i) deshidratar un óxido inorgánico en condiciones de calcinación;
ii) tratar el óxido inorgánico calcinado con un compuesto de organoaluminio;
iii) agregar una fuente de haluro (p. ej. cloruro) al producto de la etapa ii); y
iv) hacer reaccionar el producto de la etapa iii) con un compuesto de diorganomagnesio.

En una realización de la invención, las etapas ii), iii) y iv) se llevan a cabo en un disolvente o diluyente hidrocarburo no polar.

El compuesto de organoaluminio añadido al óxido inorgánico puede seleccionarse de compuestos de organoaluminio que tienen la fórmula:

$$Al^4(X^5)n(X^6)3\text{-}n,$$

donde (X^5) es un hidrocarbilo que tiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono; (X^6) se selecciona de alcóxido o arilóxido, uno cualquiera de los cuales tiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono; haluro; o hidruro; y n es un número de 1 a 3, ambos incluidos. El compuesto de organoaluminio también puede ser una especie de di- o multi-aluminio puenteada por un heteroátomo, preferentemente un átomo de oxígeno. Aunque no se prefiere, el uso de un reactivo de alquilaluminoxano como el compuesto de organoaluminio también se contempla por la invención actual.

Algunos ejemplos no limitativos de compuestos de organoaluminio los cuales se pueden usar en la presente invención incluyen pero sin limitación trimetilaluminio, triisobutilaluminio, trietilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio, cloruro de dimetilaluminio, dicloruro de metilaluminio, cloruro de dietilaluminio, dicloruro de etilaluminio, etóxido de dietilaluminio, y bis(di-isobutilaluminio).

La cantidad de compuesto de organoaluminio agregada a un óxido inorgánico (por ejemplo, sílice calcinada) dependerá de varios factores tales como aunque no de forma limitativa al tipo de óxido inorgánico y las condiciones de calcinación usadas previas al tratamiento. En una realización de la invención, la cantidad de compuesto de organoaluminio agregada a un óxido inorgánico calcinado puede ser de aproximadamente 0,025 mmol a aproximadamente 4,0 mmol por gramo de óxido inorgánico. En realizaciones adicionales de la invención, la cantidad de compuesto de organoaluminio agregada a un óxido inorgánico calcinado será de aproximadamente 0,025 mmol a aproximadamente 3,5 mmol por gramo de óxido inorgánico, o de aproximadamente 0,05 mmol a aproximadamente

4,0 mmol por gramo de óxido inorgánico, o de aproximadamente 0,05 mmol a aproximadamente 3,0 mmol por gramo de óxido inorgánico, o de aproximadamente 0,05 mmol a aproximadamente 2,5 mmol por gramo de óxido inorgánico, o de aproximadamente 0,1 mmol a aproximadamente 4,0 mmol por gramo de óxido inorgánico, o de aproximadamente 0,1 mmol a aproximadamente 3,5 mmol por gramo de óxido inorgánico, o de aproximadamente 0,1 mmol a aproximadamente 3,0 mmol por gramo de óxido inorgánico, o de aproximadamente 0,1 mmol a aproximadamente 2,5 mmol por gramo de óxido inorgánico, o de aproximadamente 0,25 mmol a aproximadamente 3,0 mmol por gramo de óxido inorgánico, o de aproximadamente 0,25 mmol a aproximadamente 2,5 mmol por gramo de óxido inorgánico.

En una realización de la invención, se prefiere que un compuesto de organoaluminio sea agregado a un soporte en la ausencia de disolventes relativamente polares o disolventes que tienen un átomo donador. Por tanto, los diluyente(s) o disolvente(s) adecuado(s) son normalmente hidrocarburos inertes. Los diluyentes o disolventes no limitativos adecuados pueden seleccionarse de los siguientes hidrocarburos inertes: n-butano, n-pentano, isopentano, n-hexano, varios hexanos isoméricos, heptano, n-octano, isooctano, mezclas parafínicas de alcanos que tienen de 8 a 12 átomos de carbono, ciclohexano, metilciclohexano, dimetilciclohexano, dodecano, disolventes industriales compuestos de hidrocarburos saturados o aromáticos, tales como queroseno, naftas, benceno, tolueno y similares, y mezclas de los mismos.

El compuesto de diorganomagnesio puede ser un dihidrocarbilmagnesio tal como dialquilmagnesio o diarilmagnesio. En una realización de la invención, se prefieren los compuestos de dialquilmagnesio. En una realización de la invención, un compuesto de diorganomagnesio tiene la fórmula general MgR^aR^b donde R^a y R^b se seleccionan independientemente cada uno de grupos hidrocarbilo C_1 a C_{20}. En otra realización de la invención, un compuesto de diorganomagnesio tiene la fórmula general MgR^aR^b donde R^a y R^b se seleccionan independientemente cada uno de grupos hidrocarbilo C_1 a C_8.

Los compuestos de dialquilmagnesio no limitativos adecuados incluyen dibutilmagnesio (p. ej. di-n-butilmagnesio), diisopropilmagnesio, dihexilmagnesio (p. ej. di-n-hexilmagnesio), dietilmagnesio, propilbutilmagnesio (p. ej. di-n-propil-n-butilmagnesio), butiletilmagnesio (p. ej. n-butil-etilmagnesio), butiloctilmagnesio (p. ej. n-butil-n-octilmagnesio) y otros compuestos que tienen la fórmula general MgR^aR^b donde R^a y R^b se seleccionan independientemente cada uno de grupos alquilo C_1 a C_8 lineales o ramificados.

Los compuestos de diarilmagnesio adecuados también incluyen difenilmagnesio, y ditolilmagnesio.

Los compuestos de diorganomagnesio que tienen grupos alquilarilo también son contemplados para uso con la invención actual e incluyen por ejemplo dibencilmagnesio.

En casos donde el compuesto de diorganomagnesio no es fácilmente soluble en los disolventes o diluyentes de elección para la preparación del soporte pasivado, puede ser deseable agregar un compuesto solubilizante tal como un compuesto de organoaluminio u organocinc antes de usar. Dichos compuestos se describen en, por ejemplo, las patentes de EE.UU. números 4.127.507 y 4.250.288. Como alternativa, cuando los compuestos de diorganomagnesio proporcionan soluciones que son excesivamente viscosas en los diluyentes de elección, se pueden usar solubilizantes tales como organoaluminio u organocinc para reducir la viscosidad de la solución.

Los compuestos de diorganomagnesio usados en la presente invención se pueden tratar con un agente solubilizante (o agente mejorador de la viscosidad) y se pueden formular como soluciones en un disolvente de hidrocarburo adecuado. Dichas soluciones se comercializan por proveedores tales como Albemarle, Akzo Nobel, etc. Por ejemplo, los compuestos de diorganomagnesio disponibles en solución de hidrocarburo incluyen soluciones de butiletilmagnesio o dibutilmagnesio los cuales se han tratado con un compuesto de organoaluminio para mejorar la solubilidad y/o reducir la viscosidad de la solución.

En una realización de la presente invención, es preferible que los compuestos de diorganomagnesio sean agregados a un soporte en la ausencia de disolventes relativamente polares o disolventes que tienen un átomo donador. Por tanto, los diluyente(s) o disolvente(s) adecuado(s) son normalmente hidrocarburos inertes. Los diluyentes o disolventes no limitativos adecuados pueden seleccionarse de los siguientes hidrocarburos inertes: n-butano, n-pentano, isopentano, n-hexano, varios hexanos isoméricos, heptano, n-octano, isooctano, mezclas parafínicas de alcanos que tienen de 8 a 12 átomos de carbono, ciclohexano, metilciclohexano, dimetilciclohexano, dodecano, disolventes industriales compuestos de hidrocarburos saturados o aromáticos, tales como queroseno, naftas, benceno, tolueno y similares, y mezclas de los mismos.

En una realización de la invención, la cantidad de compuesto de diorganomagnesio agregada a un óxido inorgánico puede ser de 0,025 mmol a 5 mmol por gramo de óxido inorgánico. En realizaciones adicionales de la invención, la cantidad de compuesto de diorganomagnesio agregada a un óxido inorgánico puede ser de 0,025 mmol a 3,5 mmol por gramo de óxido inorgánico, o de 0,05 a 3,5 mmol por gramo de óxido inorgánico, o de 0,1 a 3,5 mmol por gramo de óxido inorgánico, o de 0,25 a 3.5 mmol por gramo de óxido inorgánico, o de 0,5 a 3,5 mmol por gramo de óxido inorgánico, o de 0,5 a 3,0 mmol por gramo de óxido inorgánico, o de 0,5 a 2,5 mmol por gramo de óxido inorgánico.

La fuente de ion haluro (por ejemplo, cloruro) no se define específicamente y puede ser cualquier compuesto de fuente

de haluro adecuada, el cual es capaz de proporcionar un ion haluro activo (es decir, reactivo) para reacción con un enlace de diorganomagnesio. En una realización de la invención, la fuente de haluro es capaz de proporcionar un ion cloruro para reacción con un enlace de diorganomagnesio. En una realización de la invención es preferible que la fuente de haluro reaccione espontáneamente y completamente con el compuesto de diorganomagnesio, pero una fuente de haluro, tal como, por ejemplo, una fuente de cloruro, la cual requiere un agente de transferencia para facilitar la transferencia de haluro tal como se describe en la patente de EE.UU. n.º 6.031.056 también se contempla para usar con la invención actual.

En una realización de la invención, la fuente de haluro será una fuente de haluro de un metal que no es de un metal de transición, preferentemente un compuesto de cloruro de un metal que no es de transición. En una realización de la invención, fuentes de cloruro adecuadas incluyen, por ejemplo, HCl o cloruro de *terc*-butilo.

En una realización de la invención, la fuente de haluro será un compuesto de haluro orgánico tal como, por ejemplo, un cloruro de alquilo que tiene la fórmula $(R^c)Cl$, en donde R^c es un grupo alquilo C_1 a C_8.

En una realización de la presente invención, la fuente de haluro (p. ej. cloruro) se agregará a un soporte en la ausencia de disolventes relativamente polares o disolventes que tienen un átomo donador. Por tanto, los diluyente(s) o disolvente(s) adecuado(s) son normalmente hidrocarburos inertes. Los diluyentes o disolventes no limitativos adecuados pueden seleccionarse de los siguientes hidrocarburos inertes: n-butano, n-pentano, isopentano, n-hexano, varios hexanos isoméricos, heptano, n-octano, isooctano, mezclas parafínicas de alcanos que tienen de 8 a 12 átomos de carbono, ciclohexano, metilciclohexano, dimetilciclohexano, dodecano, disolventes industriales compuestos de hidrocarburos saturados o aromáticos, tales como queroseno, naftas, benceno, tolueno y similares, y mezclas de los mismos.

La cantidad de la fuente de haluro que se agrega al óxido inorgánico debe ser suficiente para convertir una mayoría del compuesto de diorganomagnesio en haluro de magnesio. Por ejemplo, la relación molar entre haluro en la fuente de haluro y un compuesto de diorganomagnesio MgR^aR^b debería ser al menos 1,5. En otra realización, la relación molar entre haluro en la fuente de haluro y un compuesto de diorganomagnesio es al menos 1,75. En otra realización, la relación molar entre haluro en la fuente de haluro y un compuesto de diorganomagnesio es al menos 1,85. En otra realización, la relación molar entre haluro en la fuente de haluro y un compuesto de diorganomagnesio es al menos 1,95.

En otras realizaciones de la invención la relación molar entre cloruro en una fuente de cloruro y un compuesto de diorganomagnesio MgR^aR^b es de 1,5 a 3.0, o de 1,75 a 2,75, o de 1,85 a 2,5, o de 2,0 a 3,0, o de 2,0 a 2,5, o de 1,95 a 2,5, o de 1,95 a 2,25.

En una realización de la invención, el soporte pasivado se prepara en un disolvente o diluyente hidrocarburo no polar.

En una realización de la invención, el catalizador de polimerización de olefinas terminado, que comprende un soporte pasivado, un catalizador de fosfinimina y un cocatalizador, puede tener de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 por ciento en peso (% en peso) de cloruro de magnesio presente basado en el peso total del catalizador. En una realización de la invención, el catalizador de polimerización de olefinas terminado, que comprende un soporte pasivado, un catalizador de fosfinimina y un cocatalizador, puede tener de aproximadamente 1 a aproximadamente 15 por ciento en peso (% en peso) de cloruro de magnesio presente basado en el peso total del catalizador. En una realización de la invención, el catalizador de polimerización de olefinas terminado, que comprende un soporte pasivado, un catalizador de fosfinimina y un cocatalizador, puede tener de aproximadamente 1 a aproximadamente 15 por ciento en peso (% en peso) de cloruro de magnesio presente basado en el peso total del catalizador. En una realización de la invención, el catalizador de polimerización de olefinas terminado, que comprende un soporte pasivado, un catalizador de fosfinimina y un cocatalizador, puede tener de aproximadamente 1 a aproximadamente 13 por ciento en peso (% en peso) de cloruro de magnesio presente basado en el peso total del catalizador. En una realización de la invención, el catalizador de polimerización de olefinas terminado, que comprende un soporte pasivado, un catalizador de fosfinimina y un cocatalizador, puede tener de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 por ciento en peso (% en peso) de cloruro de magnesio presente basado en el peso total del catalizador. En una realización de la invención, el catalizador de polimerización de olefinas terminado, que comprende un soporte pasivado, un catalizador de fosfinimina y un cocatalizador, puede tener de aproximadamente 1 a aproximadamente 7,5 por ciento en peso (% en peso) de cloruro de magnesio presente basado en el peso total del catalizador.

El catalizador de fosfinimina

El catalizador de fosfinimina se basa en titanio. Los catalizadores de fosfinimina más preferidos son complejos de metales del grupo 4 en su estado de oxidación más elevado.

Los catalizadores de fosfinimina descritos en el presente documento, usualmente requieren la activación por una o más especies cocatalizadoras o activadoras para proporcionar polímero a partir de olefinas.

Un catalizador de fosfinimina es un compuesto (normalmente un compuesto organometálico) basado en un metal del

grupo 3, 4 o 5 y que se caracteriza por tener al menos un ligando fosfinimina. Todos los compuestos/complejos que tienen un ligando de fosfinimina y que muestran actividad catalítica para la (co)polimerización de etileno pueden denominarse "catalizadores de fosfinimina".

En el presente documento se describe un catalizador de fosfinimina definido por la fórmula: $(L)_n(PI)_mMX_p$ donde M es un metal de transición seleccionado de Ti, Hf, Zr; PI es un ligando de fosfinimina; L es un ligando del tipo ciclopentadienilo; X es un ligando activable; m es 1 o 2; n es 0 o 1; y p está determinado por la valencia del metal M. Preferentemente m es 1, n es 1 y p es 2.

En el presente documento se describe un catalizador de fosfinimina definido por la fórmula: $(L)(PI)MX_2$ donde M es un metal de transición seleccionado de Ti, Hf, Zr; PI es un ligando de fosfinimina; L es un ligando del tipo ciclopentadienilo; y X es un ligando activable.

El ligando de fosfinimina se define por la fórmula: $R_3P=N-$, donde N se une al metal, y en donde cada R se selecciona independientemente del grupo que consiste en un átomo de hidrógeno; un átomo de halógeno; radicales hidrocarbilo C_{1-20} que están no sustituidos o sustituidos adicionalmente por uno o más átomos de halógeno y/o radical alquilo C_{1-20}; radical alcoxi C_{1-8}; radical ariloxi o arilo C_{6-10} (estando el radical arilo o ariloxi opcionalmente no sustituido o sustituido adicionalmente por uno o más átomos de halógeno y/o radical alquilo C_{1-20}); radical amido; radical sililo de la fórmula: $-SiR'_3$ en donde cada R' se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, un radical alquilo o alcoxi C_{1-8}, radicales arilo o ariloxi C_{6-10}; un radical germanilo de la fórmula: $-GeR'_3$ en donde R' es como se ha definido anteriormente.

En una realización descrita en el presente documento el ligando de fosfinimina se elige de modo que cada R sea un radical hidrocarbilo. En una realización particular descrita en el presente documento, el ligando de fosfinimina es tri-(*terc*-butil)fosfinimina (es decir, donde cada R es un grupo butilo terciario).

En una realización descrita en el presente documento, el catalizador de fosfinimina es un compuesto/complejo del grupo 4 que contiene un ligando de fosfinimina (como se ha descrito anteriormente) y un ligando L que es un ligando de tipo ciclopentadienilo.

Tal como se usa en el presente documento, la expresión ligando de "tipo ciclopentadienilo" pretende incluir ligandos que contienen al menos un anillo de cinco carbonos el cual está unido al metal a través de un enlace eta-5 (o en algunos casos eta-3). Por lo tanto, la expresión "tipo ciclopentadienilo" incluye, por ejemplo, ciclopentadienilo no sustituido, ciclopentadienilo sustituido una o varias veces, indenilo no sustituido, indenilo sustituido una o varias veces, fluorenilo no sustituido y fluorenilo sustituido una o varias veces. Las versiones hidrogenadas de ligandos de indenilo y fluorenilo también se contemplan para usar en la presente invención, siempre que el anillo de cinco carbonos que se une al metal a través del enlace eta-5 (o en algunos casos eta-3) permanezca intacto. Los sustituyentes para un ligando de ciclopentadienilo, un ligando de indenilo (o una versión hidrogenada del mismo) y un ligando de fluorenilo (o una versión hidrogenada del mismo) pueden seleccionarse del grupo que consiste en un radical hidrocarbilo C_{1-30} (radical hidrocarbilo que puede estar no sustituido o sustituido adicionalmente con, por ejemplo, un haluro y/o un grupo hidrocarbilo; por ejemplo un radical hidrocarbilo C_{1-30} sustituido adecuado es un grupo pentafluorobencilo tal como $-CH_2C_6F_5$); un átomo de halógeno; un radical alcoxi C_{1-8}; un radical arilo o ariloxi C_{6-10} (cada uno de los cuales puede estar sustituido adicionalmente con, por ejemplo, un grupo haluro y/o hidrocarbilo); por ejemplo un grupo arilo C_{6-10} adecuado es un grupo perfluoroarilo tal como -C6F5); un radical amido que está no sustituido o sustituido con hasta dos radicales alquilo C_{1-8}; un radical fosfido que está no sustituido o sustituido con hasta dos radicales alquilo C_{1-8}; un radical sililo de la fórmula $-Si(R')_3$ en donde R' se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, un radical alquilo o alcoxi C_{1-8}, radicales arilo o ariloxi C_{6-10}; y un radical germanilo de la fórmula $-Ge(R')_3$ en donde R' es como se ha definido directamente anteriormente.

La expresión "ligando activable" se refiere a un ligando que puede activarse mediante un cocatalizador (también denominado "activador"), para facilitar la polimerización de olefinas. Un ligando X activable puede escindirse del centro metálico M mediante una reacción de protonolisis o extraerse del centro metálico M mediante compuestos activadores catalíticos ácidos o electrófilos adecuados (también conocidos como compuestos "cocatalizadores") respectivamente, ejemplos de los cuales se describen a continuación. El ligando activable X también se puede transformar en otro ligando que se escinde o se extrae del centro metálico M (p. ej. un haluro se puede convertir en un grupo alquilo). Sin desear quedar ligado a teoría alguna, las reacciones de protonolisis o abstracción generan un centro metálico "catiónico" activo que puede polimerizar olefinas. En realizaciones de la presente invención, el ligando activable, X se selecciona independientemente del grupo que consiste en un átomo de hidrógeno; un átomo de halógeno; un radical hidrocarbilo C_{1-10}; un radical alcoxi C_{1-10}; un radical óxido de arilo C_{6-10}, cada uno de dichos radicales hidrocarbilo, alcoxi y óxido de arilo pueden estar no sustituidos o sustituidos adicionalmente con un átomo de halógeno, un radical alquilo C_{1-8}, un radical alcoxi C_{1-8}, un radical arilo o ariloxi C_{6-10}; un radical amido que está no sustituido o sustituido con hasta dos radicales alquilo C_{1-8}; un radical fosfido que está no sustituido o sustituido con hasta dos radicales alquilo C_{1-8}. También pueden unirse dos ligandos X activables entre sí y formar, por ejemplo, un ligando dieno sustituido o no sustituido (por ejemplo, 1,3-dieno); o un grupo que contiene un heteroátomo deslocalizado tal como un grupo acetato.

El número de ligandos activables depende de la valencia del metal y de la valencia del ligando activable. Algunos

catalizadores de fosfinimina descritos en el presente documento se basan en metales del grupo 4 en su estado de oxidación más elevado (es decir, 4^+). Los ligandos activables particularmente adecuados son monoaniónicos, tales como un haluro (por ejemplo cloruro) o un hidrocarbilo (por ejemplo, metilo, bencilo).

En algunos casos, el metal del catalizador de fosfinimina puede no estar en el estado de oxidación más elevado. Por ejemplo, un componente de titanio (III) contendría solo un ligando activable.

En una realización descrita en el presente documento, el catalizador de fosfinimina tiene la fórmula, $(L)(PI)MX_2$, en donde M es Ti, Zr o Hf; PI es un ligando de fosfinimina que tiene la fórmula $R_3P=N-$, donde R se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, halógeno e hidrocarbilo C_1-C_{20}; L es un ligando seleccionado del grupo que consiste en ciclopentadienilo, ciclopentadienilo sustituido, indenilo, indenilo sustituido, fluorenilo y fluorenilo sustituido; y X es un ligando activable.

En una realización descrita en el presente documento, el catalizador de fosfinimina tiene la fórmula: $(L)((t\text{-}Bu)_3P=N)TiX_2$, donde L es un ligando seleccionado del grupo que consiste en ciclopentadienilo, ciclopentadienilo sustituido, indenilo e indenilo sustituido; y X es un ligando activable.

En una realización descrita en el presente documento, el catalizador de fosfinimina tiene la fórmula: $(L)((t\text{-}Bu)_3P=N)TiX_2$, donde L es un ligando seleccionado del grupo que consiste en ciclopentadienilo sustituido e indenilo sustituido; y X es un ligando activable.

En una realización descrita en el presente documento, el catalizador de fosfinimina contiene un ligando de fosfinimina, un ligando de ciclopentadienilo (abreviado como "Cp") y dos cloruros o dos ligandos de metilo unidos al metal del grupo 4.

En una realización descrita en el presente documento, el catalizador de fosfinimina contiene un ligando de fosfinimina, un ligando de ciclopentadienilo sustituido y dos cloruros o dos ligandos de metilo unidos al metal del grupo 4.

En una realización descrita en el presente documento, el catalizador de fosfinimina contiene un ligando de fosfinimina, un ligando de ciclopentadienilo sustituido con perfluoroarilo y dos ligandos de cloruro o dos de metilo unidos al metal del grupo 4.

En una realización descrita en el presente documento, el catalizador de fosfinimina contiene un ligando de fosfinimina, un ligando de ciclopentadienilo sustituido con perfluoroarilo (es decir, $Cp\text{-}C_6F_5$) y dos ligandos de cloruro o dos de metilo unidos al metal del grupo 4.

En una realización descrita en el presente documento, el catalizador de fosfinimina tendrá un ligando de ciclopentadienilo 1,2-sustituido y un ligando de fosfinimina que está sustituido con tres sustituyentes de butilo terciario.

En una realización descrita en el presente documento, el catalizador de fosfinimina contiene un ligando de ciclopentadienilo 1,2 sustituido (por ejemplo, un 1,2-(R*)(Ar-F)Cp) donde los sustituyentes se seleccionan de R* un grupo hidrocarbilo y Ar-F un grupo arilo perfluorado, un grupo fenilo sustituido con fluoro en 2,6 (es decir, en orto), un grupo fenilo sustituido con fluoro en 2,4,6 (es decir, en orto/para) o un grupo fenilo sustituido con fluoro en 2,3,5,6 (es decir, en orto/meta), respectivamente.

En la presente invención, los ligandos de ciclopentadienilo 1,2 sustituidos, tales como, por ejemplo, 1,2-(R*)(Ar-F)Cp pueden contener como impurezas análogos 1,3-sustituidos, tales como por ejemplo ligandos 1,3- (R*) (Ar-F)Cp. Por tanto, los catalizadores de fosfinimina que tienen un ligando Cp 1,2 sustituido pueden contener una impureza, un catalizador de fosfinimina que tiene un ligando Cp 1,3 sustituido. Como alternativa, la presente invención contempla el uso de ligandos Cp 1,3 sustituidos, así como el uso de mezclas de cantidades variables de ligandos Cp 1,2 y 1,3 sustituidos para dar catalizadores de fosfinimina que tienen ligandos Cp 1,3 sustituidos o catalizadores de fosfinimina mixtos que tienen ligandos Cp 1,2 y 1,3 sustituidos.

En una realización descrita en el presente documento, el catalizador de fosfinimina tiene la fórmula: $(1,2\text{-}(R^*)(Ar\text{-}F)Cp)M(N=P(t\text{-}Bu)_3)X_2$ donde R* es un grupo hidrocarbilo; Ar-F es un grupo arilo perfluorado, un grupo fenilo sustituido con fluoro en 2,6 (es decir, en orto), un grupo fenilo sustituido con fluoro en 2,4,6 (es decir, en orto/para) o un grupo fenilo sustituido con fluoro en 2,3,5,6 (es decir, en orto/meta); M es Ti, Zr o Hf; y X es un ligando activable. En una realización descrita en el presente documento, el catalizador de fosfinimina tiene la fórmula: $(1,2\text{-}(R^*)(Ar\text{-}F)Cp)M(N=P(t\text{-}Bu)_3)X_2$ donde R* es un grupo alquilo; Ar-F es un grupo arilo perfluorado, un grupo fenilo sustituido con fluoro en 2,6 (es decir, en orto), un grupo fenilo sustituido con fluoro en 2,4,6 (es decir, en orto/para) o un grupo fenilo sustituido con fluoro en 2,3,5,6 (es decir, en orto/meta); M es Ti, Zr o Hf; y X es un ligando activable. En una realización descrita en el presente documento, el catalizador de fosfinimina tiene la fórmula: $(1,2\text{-}(R^*)(Ar\text{-}F)Cp)M(N=P(t\text{-}Bu)_3)X_2$ donde R* es un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 carbonos; Ar-F es un grupo arilo perfluorado; M es Ti, Zr o Hf; y X es un ligando activable. En una realización descrita en el presente documento, el catalizador de fosfinimina tiene la fórmula: $(1,2\text{-}(R^*)(Ar\text{-}F)Cp)M(N=P(t\text{-}Bu)_3)X_2$ donde R* es un grupo alquilo de cadena lineal; Ar-F es un grupo arilo perfluorado, un grupo fenilo sustituido con fluoro en 2,6 (es decir, en orto), un grupo fenilo sustituido con fluoro en 2,4,6

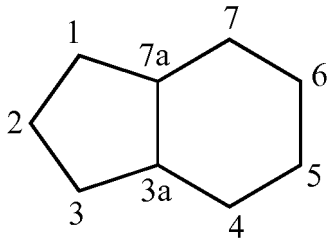
(es decir, en orto/para) o un grupo fenilo sustituido con fluoro en 2,3,5,6 (es decir, en orto/meta); M es Ti, Zr o Hf; y X es un ligando activable. En una realización descrita en el presente documento, el catalizador de fosfinimina tiene la fórmula: (1,2-(n-R*)(Ar-F)Cp)Ti(N=P(t-Bu)$_3$)X_2 donde R* es un grupo alquilo de cadena lineal; Ar-F es un grupo arilo perfluorado; M es Ti, Zr o Hf; y X es un ligando activable. En una realización descrita en el presente documento, el catalizador de fosfinimina tiene la fórmula: (1,2-(R*)(C_6F_5)Cp)M(N=P(t-Bu)$_3$)X_2 donde R* es un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; M es Ti, Zr o Hf; y X es un ligando activable. En una realización descrita en el presente documento, el catalizador de fosfinimina tiene la fórmula: (1,2-(R*)(C_6F_5)Cp)M(N=P(t-Bu)$_3$)X_2 donde R* es un grupo alquilo de cadena lineal; M es Ti, Zr o Hf; y X es un ligando activable. En realizaciones adicionales descritas en el presente documento, M es Ti y R* se selecciona del grupo que consiste en n-propilo, n-butilo y n-hexilo, y X se selecciona entre cloruro o metido. En realizaciones adicionales descritas en el presente documento, M es Ti y R* es uno cualquiera de un grupo metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, n-pentilo, n-hexilo, n-heptilo y n-octilo. En realizaciones adicionales, X es cloruro o meturo.

La expresión "grupo arilo perfluorado" significa que cada átomo de hidrógeno unido a un átomo de carbono en un grupo arilo se ha reemplazado por un átomo de flúor, como se entiende bien en la técnica (por ejemplo, un grupo fenilo perfluorado o un sustituyente tiene la fórmula -C_6F_5). En realizaciones de la invención, Ar-F se selecciona del grupo que comprende grupos fenilo perfluorado o naftilo perfluorado.

Algunos catalizadores de fosfinimina descritos en el presente documento incluyen: ((C_6F_5)Cp)Ti(N=P(t-Bu)$_3$)Cl_2; (1,2-(n-propil)(C_6F_5)Cp)Ti(N=P(t-Bu)$_3$)Cl_2, (1,2-(n-butil)(C_6F_5)Cp)Ti(N=P(t-Bu)3)Cl 2 y (1,2-(n-hexil)(C_6F_5)Cp)Ti(N=P(t-Bu)$_3$)Cl_2.

En una realización descrita en el presente documento, el catalizador de fosfinimina tendrá un ligando de indenilo sustituido una o varias veces y un ligando de fosfinimina que está sustituido con tres sustituyentes de butilo terciario.

Un ligando de indenilo (o abreviado como "Ind") como se ha definido en la presente invención tendrá átomos de carbono en su estructura con el esquema de numeración proporcionado a continuación, de modo que la localización de un sustituyente se pueda identificar fácilmente.



En una realización de la invención, el catalizador de fosfinimina tendrá un ligando de indenilo sustituido una vez y un ligando de fosfinimina que está sustituido con tres sustituyentes de butilo terciario.

En una realización descrita en el presente documento, el catalizador de fosfinimina tendrá un ligando de indenilo sustituido una o varias veces, donde el sustituyente se selecciona del grupo que consiste en un grupo alquilo sustituido o no sustituido, un grupo arilo sustituido o no sustituido, y un grupo bencilo (p. ej. $C_6H_5CH_2$-) sustituido o no sustituido. Los sustituyentes adecuados para el grupo alquilo, arilo o bencilo se pueden seleccionar del grupo que consiste en grupos alquilo, grupos arilo, grupos alcoxi, grupos ariloxi, grupos alquilarilo (p. ej. un grupo bencilo), grupos alquilarilo y grupos haluro.

En una realización descrita en el presente documento, el catalizador de fosfinimina tendrá un ligando de indenilo sustituido una vez, R¥-Indenilo, donde el sustituyente R¥ es un grupo alquilo sustituido o no sustituido, un grupo arilo sustituido o no sustituido, o un grupo bencilo sustituido o no sustituido. Sustituyentes adecuados para un grupo R¥ alquilo, R¥ arilo o R¥ bencilo se puede seleccionar del grupo que consiste en grupos alquilo, grupos arilo, grupos alcoxi, grupos ariloxi, grupos alquilarilo (p. ej. un grupo bencilo), grupos alquilarilo y grupos haluro.

En una realización descrita en el presente documento, el catalizador de fosfinimina tendrá un ligando de indenilo que tiene al menos un sustituyente en la posición 1 (1-R¥) donde el sustituyente R¥ es un grupo alquilo sustituido o no sustituido, un grupo arilo sustituido o no sustituido, o un grupo bencilo sustituido o no sustituido. Sustituyentes adecuados para un grupo R¥ alquilo, R¥ arilo o R¥ bencilo se puede seleccionar del grupo que consiste en grupos alquilo, grupos arilo, grupos alcoxi, grupos ariloxi, grupos alquilarilo (p. ej. un grupo bencilo), grupos alquilarilo y grupos haluro.

En una realización descrita en el presente documento, el catalizador de fosfinimina tendrá un ligando de indenilo sustituido una vez, 1-R¥-Indenilo donde el sustituyente R¥ está en la posición 1 del ligando de indenilo y es un grupo alquilo sustituido o no sustituido, un grupo arilo sustituido o no sustituido, o un grupo bencilo sustituido o no sustituido. Sustituyentes adecuados para un grupo R¥ alquilo, R¥ arilo o R¥ bencilo se puede seleccionar del grupo que consiste

en grupos alquilo, grupos arilo, grupos alcoxi, grupos ariloxi, grupos alquilarilo (p. ej. un grupo bencilo), grupos alquilarilo y grupos haluro.

En una realización descrita en el presente documento, el catalizador de fosfinimina tendrá un ligando de indenilo sustituido una vez, 1-R¥-Indenilo, donde el sustituyente R¥ es un grupo alquilo sustituido (parcialmente/totalmente) con haluro, un grupo bencilo sustituido (parcialmente/totalmente) con haluro, o un grupo arilo sustituido (parcialmente/totalmente) con haluro.

En una realización descrita en el presente documento, el catalizador de fosfinimina tendrá un ligando de indenilo sustituido una vez, 1-R¥-Indenilo, donde el sustituyente R¥ es un grupo bencilo sustituido (parcialmente/totalmente) con haluro.

Cuando está presente en un ligando de indenilo, un grupo bencilo puede estar parcialmente o totalmente sustituido con átomos de flúor. El grupo arilo del grupo bencilo puede ser un grupo arilo perfluorado, un grupo fenilo sustituido con fluoro en 2,6 (es decir, en orto), un grupo fenilo sustituido con fluoro en 2,4,6 (es decir, en orto/para) o un grupo fenilo sustituido con fluoro en 2,3,5,6 (es decir, en orto/meta), respectivamente. El grupo bencilo está, en una realización de la invención, localizado en la posición 1 del ligando de indenilo.

En una realización de la invención, el catalizador de fosfinimina tendrá un ligando de indenilo sustituido una vez, 1-R¥-Indenilo, donde el sustituyente R¥ es un grupo pentafluorobencil ($C_6F_5CH_2$-).

En una realización descrita en el presente documento, el catalizador de fosfinimina tiene la fórmula: (1-R¥-(Ind))M(N=P(t-Bu)$_3$)X_2 donde R¥ es un grupo alquilo sustituido o no sustituido, un grupo arilo sustituido o no sustituido, o un grupo bencilo sustituido o no sustituido, en donde los sustituyentes para el grupo alquilo, arilo o bencilo se seleccionan del grupo que consiste en sustituyentes alquilo, arilo, alcoxi, ariloxi, alquilarilo, arilalquilo y haluro; M es Ti, Zr o Hf; y X es un ligando activable.

En una realización descrita en el presente documento, el catalizador de fosfinimina tiene la fórmula: (1-R¥-(Ind))M(N=P(t-Bu)$_3$)X_2 donde R¥ es un grupo alquilo, un grupo arilo o un grupo bencilo y en donde cada uno del grupo alquilo, el grupo arilo, y el grupo bencilo pueden estar no sustituidos o sustituidos con al menos un átomo de flúor; M es Ti, Zr o Hf; y X es un ligando activable.

En una realización descrita en el presente documento, el catalizador de fosfinimina tiene la fórmula: (1-R¥-(Ind))M(N=P(t-Bu)$_3$)X_2 donde R¥ es un grupo alquilo, un grupo arilo o un grupo bencilo y en donde cada uno del grupo alquilo, el grupo arilo, y el grupo bencilo pueden estar no sustituidos o sustituidos con al menos un átomo de haluro; M es Ti, Zr o Hf; y X es un ligando activable.

En una realización de la invención, el catalizador de fosfinimina tiene la fórmula: (1-R¥-(Ind))Ti(N=P(t-Bu)$_3$)X_2 donde R¥ es un grupo alquilo, un grupo arilo o un grupo bencilo y en donde cada uno del grupo alquilo, el grupo arilo, y el grupo bencilo pueden estar no sustituidos o sustituidos con al menos un átomo de flúor; y X es un ligando activable.

En una realización descrita en el presente documento, el catalizador de fosfinimina tiene la fórmula: (1-$C_6F_5CH_2$-Ind)M(N=P(t-Bu)$_3$)X_2, en donde M es Ti, Zr o Hf; y X es un ligando activable.

En una realización de la invención, el catalizador de fosfinimina tiene la fórmula: (1-$C_6F_5CH_2$-Ind)Ti(N=P(t-Bu)$_3$)X_2, donde X es un ligando activable.

En una realización de la invención, el catalizador de fosfinimina tiene la fórmula:

(1-$C_6F_5CH_2$-Ind)Ti(N=P(t-Bu)$_3$)Cl_2.

El cocatalizador

En la presente invención, el catalizador de fosfinimina se usa en combinación con al menos un activador (o "cocatalizador") para formar un sistema de catalizador de polimerización activo para la polimerización de olefinas. Los activadores (es decir, cocatalizadores) incluyen cocatalizadores de activador iónico y cocatalizadores de hidrocarbilo aluminoxano.

El activador utilizado para activar el catalizador de polimerización de fosfinimina puede ser cualquier activador adecuado que incluya uno o más activadores seleccionados del grupo que consiste en alquilaluminoxanos y activadores iónicos, opcionalmente junto con un agente alquilante.

Los alquilaluminoxanos son compuestos de aluminio complejos de la fórmula: $R^3_2Al^1O(R^3Al^1O)_mAl^1R^3_2$, en la que cada R^3 se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en radicales hidrocarbilo C_{1-20} y m es de 3 a 50. Opcionalmente, se puede añadir un fenol impedido al alquilaluminoxano para proporcionar una relación molar de

Al^1:fenol impedido de 2:1 a 5:1 cuando está presente el fenol impedido.

En una realización de la invención, R^3 del alquilaluminoxano, es un radical metilo y m es de 10 a 40.

Los alquilaluminoxanos se usan normalmente en exceso molar sustancial en comparación con la cantidad del metal de transición del grupo 4 en el catalizador de fosfinimina. Las relaciones molares de Al^1:metal de transición del grupo 4 son de 10:1 a aproximadamente 10.000:1, preferentemente de aproximadamente 30:1 a 500:1.

En una realización de la invención, el activador de catalizador es metilaluminoxano (MAO).

En una realización de la invención, el activador de catalizador es metilaluminoxano (MMAO) modificado.

Es bien conocido en la técnica, que el alquilaluminoxano puede desempeñar funciones dobles tanto como alquilante como activador. Por tanto, un activador de alquilaluminoxano se usa a menudo en combinación con ligandos activables tales como halógenos.

Como alternativa, el activador de catalizador de la presente invención puede ser una combinación de un agente alquilante (que también puede servir como secuestrante) con un activador capaz de ionizar el metal del grupo 4 del catalizador de fosfinimina (es decir, un activador iónico). En este contexto, el activador puede elegirse de entre uno o más de alquilaluminoxano y/o un activador iónico.

Cuando están presentes, el agente alquilante puede seleccionarse del grupo que consiste en $(R^4)_p\ MgX^2_{2-p}$, en la que X^2 es un haluro y cada R^4 se selecciona independientemente del grupo que consiste en radicales alquilo C_{1-10} y p es 1 o 2; R^4Li, en el que R^4 es como se ha definido anteriormente, $(R^4)_qZnX^2_{2-q}$, en la que R^4 es como se ha definido anteriormente, X^2 es halógeno y q es 1 o 2; $(R^4)_s\ Al^2X^2_{3-s}$, en la que R^4 es como se ha definido anteriormente, X^2 es halógeno y s es un número entero de 1 a 3. Preferentemente, en los compuestos anteriores, R^4 es un radical alquilo C_{1-4} y X^2 es cloro. Los compuestos comercialmente disponibles incluyen trietilaluminio (TEAL), cloruro de dietilaluminio (DEAC), dibutil magnesio ($(Bu)_2Mg$), y butil etil magnesio (BuEtMg o BuMgEt).

El activador iónico puede seleccionarse del grupo que consiste en: (i) compuestos de la fórmula $[R^5]+[B(R^6)_4]^-$ en donde B es un átomo de boro, R^5 es un catión aromático C_{5-7} cíclico o un catión de trifenilmetilo y cada R^6 se selecciona independientemente del grupo que consiste en radicales fenilo que están no sustituidos o sustituidos con de 3 a 5 sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en un átomo de flúor, un radical alquilo o alcoxi C_{1-4} que está no sustituido o sustituido por un átomo de flúor; y un radical sililo de la fórmula --Si--$(R^7)_3$; en la que cada R^7 se selecciona independientemente de entre el grupo que consiste en un átomo de hidrógeno y un radical alquilo C_{1-4}; y (ii) compuestos de la fórmula $[(R^8)_tZH]^+[B(R^6)_4]^-$ en donde B es un átomo de boro, H es un átomo de hidrógeno, Z es un átomo de nitrógeno o un átomo de fósforo, t es 2 o 3 y R^8 se selecciona del grupo que consiste en radicales alquilo C_{1-8}, un radical fenilo que está no sustituido o sustituido con hasta tres radicales alquilo C_{1-4} o un R^8 tomado junto con el átomo de nitrógeno puede formar un radical de anilinio y R^6 es como se ha definido anteriormente; y (iii) compuestos de la fórmula $B(R^6)_3$ en la que R^6 es como se ha definido anteriormente.

En los compuestos anteriores preferentemente R^6 es un radical pentafluorofenilo, y R^5 es un catión trifenilmetilo, Z es un átomo de nitrógeno y R^8 es un radical alquilo C_{1-4} o R^8 tomado junto con el átomo de nitrógeno forma un radical de anilinio (por ejemplo, $PhR^8_2NH^+$, que está sustituido con dos radicales R^8, tal como, por ejemplo, dos radicales alquilo C_{1-4}).

Ejemplos de compuestos capaces de ionizar el catalizador de fosfinimina incluyen los siguientes compuestos: trietilamonio tetra(fenil)boro, tripropilamonio tetra(fenil)boro, tri(n-butil)amonio tetra(fenil)boro, trimetilamonio tetra(p-tolil)boro, trimetilamonio tetra(o-tolil)boro, tributilamonio tetra(pentafluorofenil)boro, tripropilamonio tetra (o,p-dimetilfenil)boro, tributilamonio tetra(m,m-dimetilfenil)boro, tributilamonio tetra(p-trifluorometilfenil)boro, tributilamonio tetra(pentafluorofenil)boro, tri(n-butil)amonio tetra (o-tolil)boro, N,N-dimetilanilinio tetra(fenil)boro, N,N-dietilanilinio tetra(fenil)boro, N,N-dietilanilinio tetra(fenil)n-butilboro, N,N-2,4,6-pentametilanilinio tetra(fenil)boro, di-(isopropil)amonio tetra(pentafluorofenil)boro, diciclohexilamonio tetra(fenil)boro, trifenilfosfonio tetra)fenil)boro, tri(metilfenil)fosfonio tetra(fenil)boro, tri(dimetilfenil)fosfonio tetra(fenil)boro, borato de tropilio tetraquispentafluorofenilo, borato de trifenilmetilio tetraquispentafluorofenilo, borato de benceno (diazonio) tetraquispentafluorofenilo, borato de tropilio feniltrispentafluorofenilo, borato de trifenilmetilio fenil-trispentafluorofenilo, borato de benceno (diazonio) feniltrispentafluorofenilo, tetraquis (2,3,5,6-tetrafluorofenil) borato de tropilio, tetraquis (2,3,5,6-tetrafluorofenil) borato de trifenilmetilio, tetraquis (3,4,5-trifluorofenil) borato de benceno (diazonio), tetraquis (3,4,5-trifluorofenil) borato de tropilio, tetraquis (3,4,5-trifluorofenil) borato de benceno (diazonio), tetraquis (1,2,2-trifluoroetenil) borato de tropilio, tetraquis (1,2,2-trifluoroetenil) borato de trifenilmetilio, tetraquis (1,2,2-trifluorofenil) borato de benceno (diazonio), tetraquis (2,3,4,5-tetrafluorofenil) borato de tropilio, tetraquis (2,3,4,5-tetrafluorofenil) borato de trifenilmetilio, y tetraquis (2,3,4,5-tetrafluorofenil) borato de benceno (diazonio).

Los activadores comercialmente disponibles que son capaces de ionizar el metal del grupo 4 del catalizador de fosfinimina incluyen:

borato de N,N-dimetilaniliniotetraquispentafluorofenilo ("[Me_2NHPh][$B(C_6F_5)_4$]");
borato de trifenilmetilio tetraquispentafluorofenilo ("[Ph_3C][$B(C_6F_5)_4$]"); y
trispentafluorofenil boro y MAO (metilaluminoxano) y MMAO (metilaluminoxano modificado).

Los compuestos activadores iónicos pueden usarse en cantidades que proporcionan una relación molar del metal de transición del grupo 4 y el boro que será de 1:1 a 1:6.

Opcionalmente, se pueden usar mezclas de alquilaluminoxanos y activadores iónicos como activadores para el catalizador de polimerización.

Adición del catalizador de fosfinimina y cocatalizador al soporte pasivado

La presente invención no se limita a ningún procedimiento particular para soportar el catalizador de fosfinimina o el cocatalizador. Los procesos para depositar un complejo de catalizador de sitio único (p. ej. un catalizador de fosfinimina) y/o un cocatalizador sobre un soporte son bien conocidos en la técnica (para algunos ejemplos no limitativos de métodos de soporte de catalizador, véase "Supported Catalysts" de James H. Clark y Duncan J. Macquarrie, publicado online el 15 de noviembre de 2002 en Kirk-Othmer Enciclopedia of Chemical Technology Copiright © 2001 by John Wiley & Sons, Inc.; para algunos métodos no limitativos para soportar un catalizador de sitio único, véase la patente de Estados Unidos n.º 5.965.677). Por ejemplo, se puede añadir el catalizador de fosfinimina al soporte pasivado mediante coprecipitación con el material de soporte. Se puede añadir el cocatalizador al soporte pasivado antes y/o después del catalizador de fosfinimina o junto con el catalizador de fosfinimina (p. ej. un catalizador de fosfinimina se puede mezclar con un cocatalizador en un disolvente o diluyentes adecuados y añadir la mezcla al soporte pasivado). Opcionalmente, el cocatalizador se puede añadir a un catalizador de fosfinimina soportado *in situ* o en ruta a un reactor. El catalizador y/o cocatalizador de fosfinimina puede suspenderse o disolverse en un diluyente o disolvente respectivamente adecuado y a continuación añadirse al soporte pasivado. Los disolventes o diluyentes adecuados incluyen, pero sin limitación, hidrocarburos y aceite mineral. El catalizador de fosfinimina se puede añadir al soporte pasivado sólido, en forma de un sólido, solución o suspensión, seguido de la adición del cocatalizador en forma sólida o como una solución o suspensión. El cocatalizador se puede añadir al soporte pasivado sólido, en forma de un sólido, solución o suspensión, seguido de la adición del catalizador de fosfinimina en forma sólida o como una solución o suspensión. El catalizador de fosfinimina, el cocatalizador y el soporte pasivado se pueden mezclar entre sí en presencia o ausencia de un diluyente(s) o disolvente(s), pero es preferente el uso de diluyente(s) o disolvente(s).

La carga del catalizador de fosfinimina sobre el soporte pasivado no está definida específicamente, pero a modo de ejemplo no limitativo, la carga del catalizador de fosfinimina sobre un soporte pasivado puede ser de aproximadamente 0,005 a 0,1 o de aproximadamente 0,01 a 0,05, o de aproximadamente 0,015 a 0,04, o de aproximadamente 0,015 a 0,035 mmol del catalizador de fosfinimina por gramo de catalizador. En realizaciones adicionales de la invención, la carga del catalizador de fosfinimina sobre el soporte pasivado puede ser de aproximadamente 0,020 a 0,031 mmol o de aproximadamente 0,025 a 0,03 mmol del catalizador de fosfinimina por gramo de catalizador.

El proceso de polimerización

Los procesos de polimerización de olefinas que son compatibles con la presente invención incluyen procesos de polimerización en fase gaseosa, en fase de suspensión y fase gaseosa/suspensión combinada.

En una realización de la invención, la copolimerización de etileno con una alfa-olefina se lleva a cabo en la fase gaseosa, en por ejemplo al menos un reactor de lecho fluidizado.

El catalizador de polimerización de olefinas puede ser alimentado a un sistema de reactor de varias maneras. El catalizador puede alimentarse a un reactor en modo seco usando un alimentador de catalizador seco, ejemplos de los cuales son bien conocidos en la técnica. Como alternativa, se puede alimentar el catalizador de polimerización a un reactor como una suspensión en un diluyente adecuado. Los disolventes o diluyentes adecuados son hidrocarburos inertes bien conocidos por los expertos en la materia y generalmente incluyen compuestos aromáticos, parafinas y cicloparafínicos tales como, por ejemplo, benceno, tolueno, xileno, ciclohexano, fueloil, isobutano, aceite mineral, queroseno y similares. Ejemplos específicos incluyen, pero sin limitación, hexano, heptanos, isopentano y mezclas de los mismos. Se prefieren los disolventes que no extraerán cantidades apreciables del catalizador de sitio único (p. ej. un catalizador de fosfinimina) o del cocatalizador del soporte inerte. Los componentes del catalizador de polimerización (olefinas), que incluyen al menos un catalizador de sitio único, al menos un soporte pasivado y al menos un cocatalizador, pueden combinarse fuera de línea y antes de su adición a una zona de polimerización, o pueden combinarse en ruta a una zona de polimerización.

Las descripciones detalladas de los procesos de polimerización en suspensión se describen ampliamente en la bibliografía de patentes. Por ejemplo, la polimerización de la forma de partícula, o un proceso en suspensión donde la temperatura se mantiene por debajo de la temperatura a la que el polímero entra en solución se describe en la patente de Estados Unidos n.º 3.248.179. Los procesos en suspensión incluyen aquellos que emplean un reactor de bucle y los que utilizan una pluralidad de reactores agitados en serie, en paralelo o combinaciones de los mismos. Ejemplos no limitativos de procesos en suspensión incluyen procesos de bucle continuo o de tanque agitado. Otros ejemplos de

procesos en suspensión se describen en la patente de Estados Unidos n.º 4.613.484.

Los procesos en suspensión se llevan a cabo en presencia de un diluyente hidrocarbonado, tal como un alcano (incluyendo isoalcanos), un aromático o un cicloalcano. El diluyente puede ser también el comonómero de alfa-olefina usado en copolimerizaciones. Los diluyentes de alcano incluyen propano, butanos, (es decir normal butano y/o isobutano), pentanos, hexanos, heptanos y octanos. Los monómeros pueden ser solubles en (o miscibles con) el diluyente, pero el polímero no (en condiciones de polimerización). La temperatura de polimerización preferentemente es de aproximadamente 5 °C a aproximadamente 200 °C, lo más preferentemente de menos de aproximadamente 120 °C normalmente de aproximadamente 10 °C a 100 °C. La temperatura de reacción se selecciona de manera que el copolímero de etileno se produzca en forma de partículas sólidas. La presión de reacción está influida por la elección del diluyente y la temperatura de reacción. Por ejemplo, las presiones pueden variar de 15 a 45 atmósferas (de aproximadamente 220 a 660 psi o de aproximadamente 1500 a aproximadamente 4600 kPa) cuando se usa isobutano como diluyente (véase, por ejemplo, la patente de Estados Unidos n.º 4.325.849) hasta aproximadamente el doble (es decir de 30 a 90 atmósferas, de aproximadamente 440 a 1300 psi o de aproximadamente 3000 a 9100 kPa) cuando se usa propano (véase la patente de Estados Unidos n.º 5.684.097). La presión en un proceso en suspensión debe mantenerse suficientemente alta para mantener al menos parte del monómero de etileno en la fase líquida. La reacción normalmente tiene lugar en un reactor de bucle cerrado revestido que tiene un agitador interno (por ejemplo, un impulsor) y al menos una pata de sedimentación. El catalizador, los monómeros y los diluyentes se alimentan al reactor como líquidos o suspensiones. La suspensión circula a través del reactor y la camisa se usa para controlar la temperatura del reactor. A través de una serie de válvulas de descarga, la suspensión entra en una pata de sedimentación y luego se deja bajar la presión para mover el diluyente y los monómeros sin reaccionar y recuperar el polímero, por lo general en un ciclón. El diluyente y los monómeros sin reaccionar se recuperan y se reciclan de nuevo al reactor.

Un proceso en fase gaseosa se lleva a cabo normalmente en un reactor de lecho fluidizado. Tales procesos en fase gaseosa se describen ampliamente en la bibliografía (véanse, por ejemplo las patentes de Estados Unidos números 4.482.687; 4.543.399; 4.588.790; 5.028.670; 5.317.036; 5.352.749; 5.405.922; 5.436.304; 5.453.471; 5.462.999; 5.616.661 y 5.668.228). En general, un reactor de polimerización en fase gaseosa en lecho fluidizado emplea un "lecho" de polímero y catalizador que se fluidiza mediante un flujo de monómero y otros componentes opcionales que son, al menos parcialmente, gaseosos. El calor se genera por la entalpía de la polimerización del monómero (y el comonómero o comonómeros opcionales) que fluye a través del lecho. El monómero sin reaccionar y otros componentes gaseosos opcionales salen del lecho fluidizado y entran en contacto con un sistema de enfriamiento para eliminar este calor. La corriente de gas enfriada, incluidos el comonómero y otros componentes opcionales (tales como líquidos condensables), se vuelve a hacer circular a continuación a través de la zona de polimerización, junto con el monómero de "formación" para reemplazar el que se polimerizó en el pase anterior. De manera simultánea, el producto polimérico se retira del reactor. Como apreciarán los expertos en la materia, la naturaleza "fluidizada" del lecho de polimerización ayuda a distribuir/mezclar uniformemente el calor de la reacción y minimizar así la formación de gradientes de temperatura localizados.

La presión del reactor en un proceso en fase gaseosa puede variar desde aproximadamente la presión atmosférica hasta aproximadamente 600 psig (4137 kPa). En otra realización, la presión puede variar de aproximadamente 100 psig (690 kPa) a aproximadamente 500 psig (3448 kPa). En otra realización más, la presión puede variar de aproximadamente 200 psig (1379 kPa) a aproximadamente 400 psig (2759 kPa). Incluso en otra realización, la presión puede variar de aproximadamente 250 psig (1724 kPa) a aproximadamente 350 psig (2414 kPa).

La temperatura del reactor en un proceso en fase gaseosa puede variar de acuerdo con el calor de polimerización como se ha descrito anteriormente. En una realización específica, la temperatura del reactor puede ser de aproximadamente 30 °C a aproximadamente 130 °C. En otra realización específica, la temperatura del reactor puede ser de aproximadamente 60 °C a aproximadamente 120 °C. Incluso en otra realización específica, la temperatura del reactor puede ser de aproximadamente 70 °C a aproximadamente 110 °C. Incluso en otra realización específica más, la temperatura de un proceso en fase gaseosa puede ser de aproximadamente 70 °C a aproximadamente 100 °C.

El proceso de lecho fluidizado descrito anteriormente está bien adaptado para la preparación de polietileno y copolímeros de polietileno. Por tanto, los monómeros y comonómeros incluyen etileno y alfa-olefinas C_{3-12} que están no sustituidas o sustituidas por hasta dos radicales hidrocarbilo C_{1-6}; olefinas aromáticas de vinilo C_{8-12} que están no sustituidas o sustituidas por hasta dos sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en radicales hidrocarbilo C_{1-4}; y diolefinas C_{4-12} s de cadena lineal o cíclicas que están no sustituidas o están sustituidas por una radical hidrocarbilo C_{1-4}. Ejemplos ilustrativos no limitativos de alfa-olefinas que se pueden copolimerizar con etileno incluyen uno o más de propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno y 1-deceno, estireno, alfa metil estireno, p-t-butil estireno y las olefinas cíclicas de anillo restringido, tales como ciclobuteno, ciclopenteno, diciclopentadieno norborneno, norbornenos sustituidos con hidrocarbilo, norbornenos sustituidos con alquenilo y similares (por ejemplo, 5-metilen-2-norborneno y 5-etiliden-2-norborneno, biciclo-(2,2,1)-hepta-2,5-dieno).

En una realización, la invención se refiere a un proceso de polimerización que implica la polimerización de uno o más de los monómeros y comonómeros, incluyendo etileno solo o en combinación con uno o más comonómeros lineales o ramificados que tienen de 3 a 30 átomos de carbono, preferentemente 3-12 átomos de carbono, más

preferentemente de 4 a 8 átomos de carbono. El proceso es particularmente adecuado para las reacciones de copolimerización que implican la polimerización de etileno en combinación con uno o más de los comonómeros, por ejemplo, las alfa-olefinas: propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-deceno, estireno y olefinas cíclicas y policíclicas, tales como ciclopenteno, norborneno y ciclohexeno o una combinación de los mismos. Otros comonómeros para usar con etileno pueden incluir monómeros de vinilo polares, diolefinas tales como 1,3-butadieno, 1,4-pentadieno, 1,4-hexadieno, 1,5-hexadieno, norbornadieno y otros monómeros insaturados que incluyen monómeros de acetileno y aldehído. También se pueden usar alfa-olefinas y polienos o macrómeros superiores. Preferentemente, el comonómero es una alfa-olefina que tiene de 3 a 15 átomos de carbono, preferentemente de 4 a 12 átomos de carbono y lo más preferentemente de 4 a 10 átomos de carbono.

En una realización de la presente invención, el etileno se copolimeriza con una alfa-olefina que tiene de 3-8 átomos de carbono y el etileno constituye al menos el 75 % en peso de la alimentación total de olefina que entra en el reactor.

En una realización de la presente invención, el etileno se copolimeriza con una alfa-olefina que tiene de 3-8 átomos de carbono y el etileno constituye al menos el 85 % en peso de la alimentación total de olefina que entra en el reactor.

En realizaciones de la presente invención, el etileno se copolimeriza con propileno, 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno.

En una realización de la presente invención, el etileno se copolimeriza con 1-buteno y el etileno constituye al menos el 75 por ciento en peso (es decir, % en peso) de la alimentación total de olefina que entra en el reactor.

En una realización de la presente invención, el etileno se copolimeriza con 1-hexeno y el etileno constituye al menos el 75 % en peso de la alimentación total de olefina que entra en el reactor.

En una realización de la presente invención, el etileno se copolimeriza con 1-hexeno y el etileno constituye al menos el 85 % en peso de la alimentación total de olefina que entra en el reactor.

Los procesos de polimerización en lecho fluidizado en fase gaseosa pueden emplear un lecho de siembra de polímero en el reactor antes de iniciar el proceso de polimerización. En la presente invención se contempla el uso de un lecho de siembra de polímero que se ha tratado con un agente antiestático o un secuestrante opcional. Además, los productos poliméricos obtenidos usando los catalizadores y procesos de la presente invención se pueden usar como materiales de lecho de siembra de polímero.

Opcionalmente, se añaden secuestrantes al proceso de polimerización. La presente invención se puede llevar a cabo en presencia de cualquier secuestrante o secuestrantes adecuados. Los secuestrantes son bien conocidos en la técnica.

En una realización de la invención, los secuestrantes son compuestos de organoaluminio que tienen la fórmula: $Al^3(X^3)_n(X^4)_{3-n}$, donde (X^3) es un hidrocarbilo que tiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono; (X^4) se selecciona de alcóxido o arilóxido, uno cualquiera de los cuales tiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono; haluro; o hidruro; y n es un número de 1 a 3, ambos incluidos; o aluminoxanos de hidrocarbilo que tienen la fórmula: $R^3{}_2Al^1O(R^3Al^1O)_mAl^1R^3{}_2$ en la que cada R^3 se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en radicales hidrocarbilo C_{1-20} y m es de 3 a 50. Algunos secuestrantes preferidos no limitativos útiles en la presente invención incluyen triisobutilaluminio, trietilaluminio, trimetilalumino u otros compuestos de aluminio trihidrocarbilo.

El secuestrante se puede usar en cualquier cantidad adecuada pero a modo de ejemplos no limitativos solamente, puede estar presente en una cantidad para proporcionar una relación molar de aluminio:metal (donde metal es el metal del catalizador de fosfinimina) de aproximadamente 20 a aproximadamente 2000, o de aproximadamente 50 a aproximadamente 1000, o de aproximadamente 100 a aproximadamente 500. En general, el secuestrante se añade al reactor antes del catalizador de polimerización y en ausencia de venenos adicionales y con el tiempo se reduce a 0, o se añade de forma continua.

Opcionalmente, los secuestrantes pueden soportarse independientemente. Por ejemplo, se puede añadir un óxido inorgánico que se ha tratado con un compuesto de organoaluminio o aluminoxano hidrocarbilo al reactor de polimerización. El método de adición de los compuestos de organoaluminio o aluminoxano hidrocarbilo al soporte no está definido específicamente y se lleva a cabo mediante procedimientos bien conocidos en la técnica.

El secuestrante se puede añadir al reactor usando cualquier medio adecuado y se puede diluir o disolver en un diluyente o disolvente hidrocarburo líquido adecuado respectivamente.

El proceso de polimerización se puede llevar a cabo en presencia de cualquier agente o agentes antiestáticos adecuados. El uso de un agente antiestático en procesos de polimerización en fase gaseosa o en fase de suspensión es bien conocido en la técnica. Los agentes antiestáticos también son reconocidos en la técnica por la expresión "aditivos de continuidad". En términos generales, un "aditivo de continuidad" es una sustancia o una mezcla de sustancias que, cuando están presentes en cantidades apropiadas, puede reducir, prevenir o mitigar al menos uno de incrustación, laminación, y nivel estático de un material en un reactor de polimerización.

Algunos ejemplos no limitativos de aditivos de continuidad son aminas alcoxiladas (también conocidas como alcanolaminas, véase la Patente europea n.º 811.638 y las patentes de Estados Unidos números 6.140.432; 6.124.230; 6.114.479 como ejemplos), sales de metales carboxilato (véanse las patentes de Estados Unidos números 7.354.880; 6.300.436; 6.306.984; 6.391.819; 6.472.342 y 6.608.153 como ejemplos), polisulfonas, poliaminas poliméricas y ácidos sulfónicos (véanse las patentes de Estados Unidos números 6.562.924; 6.022.935 y 5.283.278 como ejemplos). Otros aditivos de continuidad posibles se describen en la solicitud de patente Europea N.º 107.127, incluyendo polioxietilenalquilaminas.

Ejemplos específicos de aminas alcoxiladas que se pueden usar en la presente invención son KEMAMINE™ AS-990, ARMOSTAT™ 1800, y ATMER™ 163 comercializadas por Ciba, Akzo-Nobel o Witco Chemical Company. Otros aditivos de continuidad adecuados incluyen estearato de aluminio y oleato de aluminio. Se suministran otros aditivos de continuidad específicos comercializados con la marca registrada OCTASTAT™, STADIS™ y SAFESTAT™. El aditivo de continuidad STADIS se describe en las patentes de Estados Unidos números 7.476.715; 6.562.924 y 5.026.795 y está comercializado por Octel Starreon. STADIS generalmente comprende un copolímero de polisulfona, una amina polimérica y un ácido sulfónico soluble en aceite.

En una realización de la invención, un aditivo de continuidad se añade directamente al catalizador de polimerización. La cantidad de aditivo de continuidad agregado a un catalizador dependerá de una serie de factores, tales como, aunque no de forma limitativa, el tipo de aditivo de continuidad y el tipo de catalizador de polimerización (y el tipo de soporte). Por consiguiente, la cantidad de aditivo de continuidad usada no está específicamente definida, pero puede ser de 0 (opcionalmente) hasta 150.000 partes por millón (ppm) basado en el peso del catalizador soportado. Como alternativa, la cantidad de aditivo de continuidad agregado a un catalizador puede ser de aproximadamente 0,2 a 10 por ciento en peso basado en el peso total del sistema catalítico. A modo de ejemplo no limitativo únicamente, se usan de 10.000 a 30.000 ppm de un aditivo de continuidad STADIS cuando se combina con un catalizador de polimerización soportado.

En una realización de la invención se agrega un modificador del catalizador directamente al catalizador de polimerización como se describe en la solicitud de patente de Estados Unidos N.º 2012/0316297.

En una realización de la invención, el catalizador de polimerización comprende: i) un catalizador de fosfinimina; ii) un soporte pasivado; iii) un cocatalizador; y iv) un modificador del catalizador; en donde el modificador del catalizador está presente en de 0,5 a 4,5 por ciento en peso basado en el peso de i), ii) y iii) del catalizador de polimerización y comprende un compuesto que tiene la fórmula: $R^1R^2_xN((CH_2)_nOH)_y$ en la que R^1 es un grupo hidrocarbilo que tiene entre 5 y 30 átomos de carbono, R^2 es hidrógeno o un grupo hidrocarbilo que contiene de 1 a 30 átomos de carbono, x es 1 o 0, y es 1 cuando x es 1, y es 2 cuando x es 0, cada n es independientemente un número entero de 1 a 30 cuando y es 2, y n es un número entero de 1 a 30 cuando y es 1.

En otra realización, el agente antiestático se puede agregar directamente al reactor y por separado del catalizador de polimerización. La cantidad total de aditivo o aditivos de continuidad que están presentes en el reactor generalmente no excederá de 250 o 200, o 150, o 125, o 100, o 90, u 80, o 70 o 60, o 50, o 40, o 30, o 20 o 10 ppm (partes por millón en peso de polímero que se produce) y/o la cantidad de aditivo de continuidad será cero, o más de 1, o 3, o 5, o 7, o 10, o 12, o 14, o 15, o 17, o 20 ppm basado en el peso del polímero producido (habitualmente expresado como libras o kilogramos por unidad de tiempo). Cualquiera de estos límites inferiores son combinables con cualquier límite superior. Estas cantidades de aditivo de continuidad contemplan uno, dos, tres, cuatro o más de aditivos de continuidad. Se entenderá que la cantidad total de uno o dos o más aditivos de continuidad en el reactor es aditiva y donde la cantidad total se puede describir como se ha divulgado inmediatamente antes. El aditivo de continuidad puede agregarse directamente al reactor a través de una línea de alimentación dedicada, y/o agregarse a cualquier corriente de alimentación conveniente, incluyendo la corriente de alimentación de etileno, la corriente de alimentación de comonómero, la línea de alimentación de catalizador o la línea de reciclado. Si se usa más de un aditivo de continuidad, cada uno puede agregarse al reactor como corrientes de alimentación separadas, o como cualquier combinación de corrientes o mezclas de alimentación separadas. La manera en que se agregan los aditivos de continuidad al reactor no es importante, siempre que el aditivo o los aditivos estén bien dispersos dentro del lecho fluidizado y que sus velocidades de alimentación (o concentraciones) estén reguladas de manera que proporcionen niveles mínimos de incrustaciones y/o estática. A partir de la productividad del catalizador, es bastante rutinario determinar la velocidad de alimentación del agente antiestático al reactor basándose en la velocidad de alimentación del catalizador.

En otra realización de la invención, el aditivo de continuidad (por ejemplo, agente antiestático) puede agregarse directamente al reactor y por separado del catalizador de polimerización, así como también puede agregarse directamente al catalizador soportado.

El copolímero de etileno

En la presente invención, la expresión "copolímero de etileno" se usa indistintamente con el término "copolímero" o la expresión "copolímero de polietileno" y todos connotan un polímero que consiste en unidades de etileno polimerizado

y al menos un tipo de alfa olefina polimerizada.

En una realización de la invención, los copolímeros de etileno preferiblemente no son mezclas de polímeros, pero opcionalmente pueden usarse como un componente en una mezcla de polímeros. El término "mezcla" de polímeros se entiende en el presente documento que connota una mezcla seca de dos polímeros desiguales o diferentes, mezclas en el reactor que surgen del uso de sistemas catalíticos múltiples o mixtos en una sola zona del reactor, y mezclas que resultan del uso de un catalizador en al menos dos reactores que funcionan en diferentes condiciones de polimerización, o mezclas que implican el uso de al menos dos catalizadores distintos en uno o más reactores en las mismas o en diferentes condiciones (por ejemplo, una mezcla resultante de reactores en serie que funcionan cada uno en diferentes condiciones o con catalizadores estructuralmente diferentes).

En una realización de la invención, preferentemente las composiciones de copolímero de etileno son copolímeros de etileno y una alfa olefina seleccionada de 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno.

En realizaciones de la invención, la composición de copolímero de etileno comprenderá al menos 75 % en peso de unidades de etileno o al menos 80 % en peso de unidades de etileno o al menos 85 % en peso de unidades de etileno, siendo el resto una unidad de alfa-olefina, basado en el peso de la composición de copolímero.

En realizaciones de la invención, el copolímero de etileno tendrá un índice de fluidez (I_2) desde 0,1 hasta 2,0 g/10 min, o desde 0,25 hasta 2,0 g/10 min, o desde 0,1 hasta 1,0 g/10 min, o menos de 1,0 g/10 min, o desde 0,1 hasta menos de 1,0 g/10 min, o desde 0,25 hasta 1,0 g/10 min, o desde 0,25 hasta 0,9 g/10 min, o desde 0,25 hasta 0,80 g/10 min, o desde 0,2 hasta 0,9 g/10 min, o desde 0,20 hasta 0,85 g/10 min, o desde 0,25 hasta 0,85 g/10 min. En realizaciones de la invención, el copolímero de etileno tendrá un índice de fluidez (I_2) desde 1,0 hasta 2,0 g/10 min, o desde 1,0 hasta 1,75 g/10 min, o desde 1,0 hasta 1,5 g/10 min.

En realizaciones de la invención, el copolímero de etileno tendrá una densidad desde 0,916 g/cc hasta 0,936 g/cc incluidos intervalos más estrechos dentro de este intervalo, tales como, por ejemplo, desde 0,916 g/cc hasta 0,935 g/cc, o desde 0,916 g/cc hasta 0,932 g/cc, o desde 0,916 g/cc hasta 0,930 g/cc, o desde 0,917 g/cc hasta 0,932 g/cc, o desde 0,916 g/cc hasta 0,930 g/cc, o desde 0,917 g/cc hasta 0,930 g/cc, o desde 0,916 g/cc hasta 0,925 g/cc, o desde 0,917 g/cc hasta 0,927 g/cc, o desde 0,917 g/cc hasta 0,926 g/cc, o desde 0,917 g/cc hasta 0,925 g/cc, o desde 0,917 g/cc hasta 0,923 g/cc, o desde 0,918 g/cc hasta 0,932 g/cc, o desde 0,918 g/cc hasta 0,930 g/cc, o desde 0,918 hasta 0,928 g/cc, o desde 0,920 hasta 0,935 (nota: "g" significa gramo; "cc" significa centímetro cúbico, cm^3).

En una realización de la invención, el copolímero de etileno tendrá una densidad desde 0,916 g/cc hasta 0,936 g/cc. En una realización de la invención, el copolímero de etileno tendrá una densidad superior a 0,916 g/cc pero inferior a 0,930 g/cc. En una realización de la invención, el copolímero de etileno tendrá una densidad desde 0,917 g/cc hasta 0,927 g/cc. En una realización de la invención, el copolímero de etileno tendrá una densidad desde 0,918 g/cc hasta 0,925 g/cc.

El copolímero de etileno puede tener un perfil unimodal, unimodal ancho, bimodal o multimodal en una curva de cromatografía de permeación en gel (GPC) generada según el método de ASTM D6474-99. El término "unimodal" definido en el presente documento significa que solo habrá un pico significativo o máximo evidente en la curva GPC. Un perfil unimodal incluye un perfil unimodal amplio. Por el término "bimodal" se entiende que además de un primer pico, habrá un pico u hombro secundario que representa un componente de peso molecular más alto o más bajo (es decir, se puede decir que la distribución de peso molecular tiene dos máximos en un curva de distribución de peso molecular). Como alternativa, el término "bimodal" connota la presencia de dos máximos en una en una curva de distribución de peso molecular generada según el método de ASTM D6474-99. El término "multimodal" indica la presencia de dos o más máximos en una curva de distribución de peso molecular generada según el método de ASTM D6474-99.

En una realización de la invención, el copolímero de etileno tendrá un perfil unimodal en una curva de cromatografía de permeación en gel (GPC) generada según el método de ASTM D6474-99. El término "unimodal" definido en el presente documento significa que solo habrá un pico significativo o máximo evidente en la curva GPC. Un perfil unimodal incluye una curva o perfil de distribución unimodal ancho.

En realizaciones de la invención, el copolímero de etileno presentará un peso molecular promedio en peso (Mw) determinado por cromatografía de permeación en gel (GPC) desde 30.000 hasta 250.000, incluyendo intervalos más estrechos dentro de este intervalo, tales como, por ejemplo, desde 50.000 hasta 200.000, o desde 50.000 hasta 175.000, o desde 75.000 hasta 150.000, o desde 80.000 hasta 130.000.

En realizaciones de la invención, el copolímero de etileno presentará un peso molecular promedio en peso (M_n) determinado por cromatografía de permeación en gel (GPC) desde 5.000 hasta 100.000, incluyendo intervalos más estrechos dentro de este intervalo, tales como por ejemplo desde 7.500 hasta 100.000, o desde 7.500 hasta 75.000, o desde 7.500 hasta 50.000, o desde 10.000 hasta 100.000, o desde 10.000 hasta 75.000, o desde 10.000 hasta 50.000.

En realizaciones de la invención, el copolímero de etileno presentará un peso molecular promedio Z (Mz) determinado por cromatografía de permeación en gel (GPC) desde 50.000 hasta 1.000.000, incluyendo intervalos más estrechos dentro de este intervalo, tales como por ejemplo desde 75.000 hasta 750.000, o desde 100.000 hasta 500.000, o desde 100.000 hasta 400.000, o desde 125.000 hasta 375.000, o desde 150.000 hasta 350.000, o desde 175.000 hasta 375.000, o desde 175.000 hasta 400.000, o desde 200.000 hasta 400.000 o desde 225.000 hasta 375.000.

En realizaciones de la invención, el copolímero de etileno tendrá una distribución de peso molecular promedio en peso (M_w/M_n) determinado por cromatografía de permeación en gel (GPC) desde 2,3 hasta 5,0, incluyendo intervalos más estrechos dentro de este intervalo, tales como, por ejemplo, desde 2,3 hasta 4,75, o desde 2,3 hasta 4,5, o desde 2,3 hasta 4,0, o desde 2,5 hasta 5,0, o desde 2,5 hasta 4,75, o desde 2,5 hasta 4,5, o desde 2,6 hasta 5,0, o desde 2,6 hasta 4,75, o desde 2,6 hasta 4,5, o desde 2,8 hasta 5,0, o desde 2,8 hasta 4,5. Incluso en otras realizaciones de la divulgación, el copolímero de etileno tendrá una distribución de peso molecular promedio en peso (M_w/M_n) determinado por cromatografía de permeación en gel (GPC) desde 2,3 hasta 4,25, o desde 2,3 hasta 4,0, o desde 2,5 hasta 4,25, o desde 2,5 hasta 4,0, o desde 2,75 hasta 4,25, o desde 2,75 hasta 4,0, o desde 2,75 hasta 3,75, o desde 2,75 hasta 3,5.

En realizaciones de la invención, el copolímero de etileno tendrá una distribución de peso molecular promedio z (M_z/M_w) determinado por cromatografía de permeación en gel (GPC) de menos de 4,5, o menos de 4,0, o menos de 3,5, o menos de 3,0, o menos de 2,5. En realizaciones adicionales de la invención, el copolímero de etileno tendrá una distribución de peso molecular promedio z (M_z/M_w) determinado por cromatografía de permeación en gel (GPC) desde 1,5 hasta 4,5, incluyendo intervalos más estrechos dentro de este intervalo, tales como, por ejemplo, desde 1,75 hasta 4,5, o desde 1,75 hasta 4,0, o desde 1,75 hasta 3,5, o desde 1,75 hasta 3,0, o desde 1,75 hasta 2,5, o desde 2,0 hasta 4,0, o desde 2,0 hasta 3,5, o desde 2,0 hasta 3,0, o desde 2,0 hasta 2,5.

En una realización de la invención, el copolímero de etileno tendrá un perfil de incorporación de comonómero inverso (es decir, "invertido") o parcialmente inverso, medido usando GPC-FTIR. Si la incorporación de comonómero disminuye con el peso molecular, medido usando GPC-FTIR, la distribución se describe como "normal" o "negativa". Si la incorporación de comonómero es aproximadamente constante con el peso molecular, medido usando GPC-FTIR, la distribución del comonómero se describe como "plana" o "uniforme". Las expresiones "distribución de comonómero invertida" y "distribución de comonómero parcialmente invertida" significan que en los datos de GPC-FTIR obtenidos para el copolímero, hay uno o más componentes del peso molecular más alto que tienen una incorporación de comonómero mayor que en uno o más segmentos de peso molecular menor. La expresión "distribución de comonómero invertida" usada en el presente documento indica que, a lo largo del intervalo de peso molecular del copolímero de etileno, los contenidos de comonómero para las diversas fracciones de polímero no son sustancialmente uniformes y las fracciones de mayor peso molecular del mismo tienen contenidos de comonómero proporcionalmente más altos (es decir, si la incorporación del comonómero aumenta con el peso molecular, la distribución se describe como "inversa" o "invertida"). Cuando la incorporación del comonómero aumenta al aumentar el peso molecular y luego disminuye, la distribución del comonómero se sigue considerando como "invertida", pero también se puede describir como "parcialmente invertida".

En una realización de la invención el copolímero de etileno tiene un perfil de incorporación de comonómero invertido medido usando GPC-FTIR.

En una realización de la invención, el copolímero de etileno tendrá un perfil de incorporación de comonómero según se determina por GPC-FTIR que satisface la siguiente condición: SCB/1000C con un MW de 200.000 - SCB/1000C con un PM de 50.000 si es mayor de 0; donde "-" es un signo menos, SCB/1000C es el contenido de comonómero determinado como el número de ramificaciones de cadena corta por mil carbonos y MW es el peso molecular correspondiente (es decir, el peso molecular absoluto) en un cromatógrafo GPC o GPC-FTIR.

En una realización de la invención, el copolímero de etileno tendrá un perfil de incorporación de comonómero según se determina por GPC-FTIR que satisface la siguiente condición: SCB/1000C con un MW de 200.000 - SCB/1000C con un MW de 50.000 si es mayor de 0,5; donde SCB/1000C es el contenido de comonómero determinado como el número de ramificaciones de cadena corta por mil carbonos y MW es el peso molecular correspondiente (es decir, el peso molecular absoluto) en un cromatógrafo GPC o GPC-FTIR.

En una realización de la invención, el copolímero de etileno tendrá un perfil de incorporación de comonómero según se determina por GPC-FTIR que satisface la siguiente condición: SCB/1000C con un MW de 200.000 - SCB/1000C con un PM de 50.000 si es mayor de 1,0; donde SCB/1000C es el contenido de comonómero determinado como el número de ramificaciones de cadena corta por mil carbonos y MW es el peso molecular correspondiente (es decir, el peso molecular absoluto) en un cromatógrafo GPC o GPC-FTIR.

En una realización de la invención, el copolímero de etileno tendrá un perfil de incorporación de comonómero según se determina por GPC-FTIR que satisface la siguiente condición: SCB/1000C con un MW de 200.000 - SCB/1000C con un PM de 50.000 si es mayor de 2,0; donde SCB/1000C es el contenido de comonómero determinado como el número de ramificaciones de cadena corta por mil carbonos y MW es el peso molecular correspondiente (es decir, el

peso molecular absoluto) en un cromatógrafo GPC o GPC-FTIR.

En una realización de la invención, el copolímero de etileno tendrá un perfil de incorporación de comonómero según se determina por GPC-FTIR que satisface la siguiente condición: SCB/1000C con un MW de 200.000 - SCB/1000C con un PM de 50.000 desde 0,1 hasta 5,0 incluyendo intervalos más estrechos dentro de este intervalo; donde SCB/1000C es el contenido de comonómero determinado como el número de ramificaciones de cadena corta por mil carbonos y MW es el peso molecular correspondiente (es decir, el peso molecular absoluto) en un cromatógrafo GPC o GPC-FTIR.

En una realización de la invención, el copolímero de etileno tendrá un perfil de incorporación de comonómero según se determina por GPC-FTIR que satisface la siguiente condición: SCB/1000C con un MW de 200.000 - SCB/1000C con un PM de 50.000 desde 0,5 hasta 4,0 incluyendo intervalos más estrechos dentro de este intervalo; donde SCB/1000C es el contenido de comonómero determinado como el número de ramificaciones de cadena corta por mil carbonos y MW es el peso molecular correspondiente (es decir, el peso molecular absoluto) en un cromatógrafo GPC o GPC-FTIR.

En una realización de la invención, el copolímero de etileno tendrá un perfil de incorporación de comonómero según se determina por GPC-FTIR que satisface la siguiente condición: SCB/1000C con un MW de 200.000 - SCB/1000C con un PM de 50.000 desde 1,0 hasta 3,5 incluyendo intervalos más estrechos dentro de este intervalo; donde SCB/1000C es el contenido de comonómero determinado como el número de ramificaciones de cadena corta por mil carbonos y MW es el peso molecular correspondiente (es decir, el peso molecular absoluto) en un cromatógrafo GPC o GPC-FTIR.

En una realización de la invención, el copolímero de etileno tendrá una relación del índice de fluidez (el MFR = I_{21}/I_2) superior a 22 pero inferior a 42. En una realización de la invención, el copolímero de etileno tendrá una relación del índice de fluidez (el MFR = I_{21}/I_2) superior a 22 pero inferior a 40. En otras realizaciones de la invención el copolímero de etileno tendrá un índice de fluidez desde 24 hasta 40, o desde 24 hasta 38, o desde 26 hasta 40, o desde 26 hasta 38, o desde 28 hasta 40, o desde 28 hasta 38. Incluso en otras realizaciones de la divulgación el copolímero de etileno tendrá un índice de fluidez superior a 24 pero inferior a 40, superior a 26 pero inferior a 42, superior a 26 pero inferior a 40, superior a 26 pero inferior a 38, superior a 26 pero inferior a 36, o desde 24 hasta 38, o desde 26 hasta 36, o desde 26 hasta 34.

La distribución de la composición de un polímero se puede caracterizar por el índice de distribución de cadena corta (SCDI) o el índice de amplitud de distribución de la composición (CDBI). La definición del índice de amplitud de la distribución de la composición ($CDBI_{50}$) puede encontrarse en la patente de Estados Unidos n.º 5.206.075 y la publicación de PCT WO 93/03093. El $CDBI_{50}$ se determina convenientemente usando técnicas que aíslan fracciones de polímero basadas en su solubilidad (y, por lo tanto, su contenido en comonómeros). Por ejemplo, se puede emplear el fraccionamiento por elución con aumento de temperatura (TREF) como se describe por Wild *et al.* J. Poly. Sci., Poly. Phys. Ed. Vol. 20, p441, 1982 o en la patente de Estados Unidos N.º 4.798.081. A partir de la curva de la fracción en peso frente a la distribución de la composición, el $CDBI_{50}$ se determina estableciendo el porcentaje en peso de una muestra de copolímero que tiene un contenido de comonómero dentro del 50 % de la mediana del contenido de comonómero en cada lado de la mediana.

En realizaciones de la invención, el copolímero de etileno tendrá un índice de amplitud de distribución de la composición $CDBI_{50}$, determinado por fraccionamiento por elución con aumento de temperatura (TREF) desde 45 % hasta 80 % en peso, o desde 45 % hasta 75 % en peso, o desde 50 % hasta 75 % en peso, o desde 50 % hasta 80 % en peso, o desde 55 % hasta 75 % en peso, o desde 55 % hasta 70 % en peso.

La distribución de la composición de un copolímero de etileno también se puede caracterizar por el valor T(75)-T(25), donde T(25) es la temperatura a la que se obtiene el 25 % en peso del copolímero eluido, y T(75) es la temperatura a la que se obtiene el 75 % en peso del copolímero eluido en un experimento TREF.

En una realización de la presente invención, el copolímero de etileno tendrá un valor T(75)-T(25) desde 3 hasta 25 °C según se determinó por TREF. En una realización de la presente invención, el copolímero de etileno tendrá un valor T(75)-T(25) desde 3 hasta 22,5 °C según se determinó por TREF. En una realización de la presente invención, el copolímero de etileno tendrá un valor T(75)-T(25) desde 3 hasta 20 °C según se determinó por TREF. En una realización de la presente invención, el copolímero de etileno tendrá un valor T(75)-T(25) desde 5 hasta 20 °C según se determinó por TREF. En una realización de la presente invención, el copolímero de etileno tendrá un valor T(75)-T(25) desde 5 hasta 17,5 °C según se determinó por TREF. En una realización de la presente invención, el copolímero de etileno tendrá un valor T(75)-T(25) desde 5 hasta 15 °C según se determinó por TREF.

En realizaciones de la invención, el copolímero de etileno tendrá un parámetro*a*-de CY (también denominado el exponente de corte de Carreau-Yasuda) desde 0,01 hasta 0,4, o desde 0,05 hasta 0,4, o desde 0,05 hasta 0,3, o desde 0,01 hasta 0,3, o desde 0,01 hasta 0,25, o desde 0,01 hasta 0,20, o desde 0,05 hasta 0,20.

En realizaciones de la invención, el copolímero de etileno tendrá un índice de adelgazamiento por cizalladura

normalizado, SHI @0,1 rad/s (es decir, la $\eta^*_{0,1}/\eta_0$) desde 0,001 hasta 0,75, o desde 0,001 hasta 0,6, o desde 0,001 hasta 0,5, o desde 0,001 hasta 0,3, o desde 0,010 hasta 0,027, o inferior a 0,75, o inferior a 0,6, o inferior a 0,5, o inferior a 0,4, o inferior a 0,3, o superior a 0,001 e inferior a 0,3, o superior a 0,01 e inferior a 0,3.

En una realización de la invención, el copolímero de etileno puede tener un perfil de TREF, medido por fraccionamiento por elución con aumento de temperatura, que es multimodal, que comprende al menos dos máximos o picos de intensidad de elución.

En una realización de la invención, el copolímero de etileno puede tener un perfil de TREF, medido por fraccionamiento por elución con aumento de temperatura, que es bimodal, y por lo tanto que tiene dos máximos o picos de intensidad de elución.

En una realización de la invención, el copolímero de etileno tendrá una cantidad de copolímero que eluye a una temperatura de o inferior a 40 °C, inferior a 5 % en peso determinado por fraccionamiento por elución con aumento de temperatura (TREF).

En una realización de la invención, el copolímero de etileno tendrá una cantidad de copolímero que eluye a una temperatura desde 90 °C hasta 105 °C, desde 3 hasta 25 % en peso determinado por fraccionamiento por elución con aumento de temperatura (TREF). En una realización de la invención, del 5 al 25 % en peso del copolímero de etileno estará representado dentro de un intervalo de temperatura desde 90 °C hasta 105 °C en un perfil de TREF. En una realización de la invención, del 5 al 22,5 % en peso del copolímero de etileno estará representado dentro de un intervalo de temperatura desde 90 °C hasta 105 °C en un perfil de TREF. En una realización de la invención, del 7 al 25 % en peso del copolímero de etileno estará representado dentro de un intervalo de temperatura desde 90 °C hasta 105 °C en un perfil de TREF. En otra realización de la invención, del 7 al 22,5 % en peso del copolímero de etileno estará representado dentro de un intervalo de temperatura desde 90 °C hasta 105 °C en un perfil de TREF. En otra realización de la invención, del 7 al 20,0 % en peso del copolímero de etileno estará representado dentro de un intervalo de temperatura desde 90 °C hasta 105 °C en un perfil de TREF.

En realizaciones de la invención, menos del 1 % en peso, o menos del 0,5 % en peso, o menos del 0,05 % en peso, o 0 % en peso del copolímero de etileno eluirá a una temperatura superior a 100 °C en un análisis de TREF.

En una realización de la invención, el copolímero de etileno puede tener un perfil de TREF, medido por fraccionamiento por elución con aumento de temperatura, que comprende: i) un perfil de TREF multimodal que comprende al menos dos máximos (o picos) de intensidad de elución; ii) menos de 5 % en peso del copolímero representado a una temperatura de o inferior a 40 °C; y iii) del 5 al 25 % en peso del copolímero representado a una temperatura desde 90 °C hasta 105 °C.

En una realización de la invención, el copolímero de etileno puede tener un perfil de TREF, medido por fraccionamiento por elución con aumento de temperatura, que comprende: i) un perfil de TREF bimodal con dos máximos (o picos) de intensidad de elución; ii) menos de 5 % en peso del copolímero representado a una temperatura de o inferior a 40 °C; y iii) del 5 al 25 % en peso del copolímero representado a una temperatura desde 90 °C hasta 105 °C.

Con referencia a la Figura 3, en una realización de la invención, el copolímero de etileno tendrá dos máximos o picos de intensidad de elución en un perfil de TREF, el primero de los cuales se produce a una temperatura más baja y se define como T(baja), el segundo de los cuales se produce a una temperatura más alta y se define como T(alta).

En una realización de la invención, el copolímero de etileno tiene un perfil de TREF multimodal definido por al menos dos máximos (o picos) de intensidad que se producen a temperaturas de elución T(baja) y T(alta), donde T(baja) es desde 75 °C hasta 90 °C, y T(alta) es desde 90 °C hasta 98 °C, siempre que T(baja) sea inferior a T(alta).

En una realización de la invención, el copolímero de etileno tiene un perfil de TREF bimodal definido por dos máximos (o picos) de intensidad que se producen a temperaturas de elución T(baja) y T(alta), donde T(baja) es desde 75 °C hasta 90 °C, y T(alta) es desde 90 °C hasta 98 °C, siempre que T(baja) sea inferior a T(alta).

En una realización de la invención, el copolímero de etileno tiene un perfil de TREF bimodal definido por dos máximos (o picos) de intensidad que se producen a temperaturas de elución T(baja) y T(alta), donde T(baja) es desde 75 °C hasta 89 °C, y T(alta) es desde 90 °C hasta 98 °C.

En una realización de la invención, el copolímero de etileno tiene un perfil de TREF multimodal definido por al menos dos máximos (o picos) de intensidad de elución que se producen a temperaturas de elución T(baja) y T(alta), donde T(alta)-T(baja) es desde 3 °C hasta 22,5 °C, o desde 3 °C hasta 20 °C, o desde 5 °C hasta 20 °C, o desde 5 °C hasta 17,5 °C, o desde 5 °C hasta 15 °C, o desde 5 °C hasta 12,5 °C, o desde 5 °C hasta 10 °C.

En una realización de la invención, el copolímero de etileno tiene un perfil de TREF bimodal definido por dos máximos (o picos) de intensidad de elución que se producen a temperaturas de elución T(baja) y T(alta), donde T(alta)-T(baja) es desde 3 °C hasta 22,5 °C, o desde 3 °C hasta 20 °C, o desde 5 °C hasta 20 °C, o desde 5 °C hasta 17,5 °C, o

desde 5 °C hasta 15 °C, o desde 5 °C hasta 12,5 °C, o desde 5 °C hasta 10 °C.

En una realización de la invención, el copolímero de etileno tiene un perfil de TREF multimodal definido por al menos dos máximos (o picos) de intensidad que se producen a temperaturas de elución T(baja) y T(alta), donde T(baja) es desde 70 °C hasta 90 °C, y T(alta) es desde 90 °C hasta 98 °C, siempre que T(baja) sea inferior a T(alta), donde T(alta)-T(baja) es desde 3 °C hasta 25 °C, o desde 3 °C hasta 22,5 °C, o desde 3 °C hasta 20 °C, o desde 5 °C hasta 20 °C, o desde 5 °C hasta 17,5 °C, o desde 5 °C hasta 15 °C, o desde 5 °C hasta 12,5 °C, o desde 5 °C hasta 10 °C.

En una realización de la invención, el copolímero de etileno tiene un perfil de TREF bimodal definido por dos máximos (o picos) de intensidad que se producen a temperaturas de elución T(baja) y T(alta), donde T(baja) es desde 70 °C hasta 90 °C, y T(alta) es desde 90 °C hasta 98 °C, siempre que T(baja) sea inferior a T(alta), donde T(alta)-T(baja) es desde 3 °C hasta 25 °C, o desde 3 °C hasta 22,5 °C, o desde 3 °C hasta 20 °C, o desde 5 °C hasta 20 °C, o desde 5 °C hasta 17,5 °C, o desde 5 °C hasta 15 °C, o desde 5 °C hasta 12,5 °C, o desde 5 °C hasta 10 °C.

En una realización de la invención, el copolímero de etileno tiene un perfil de TREF multimodal definido por al menos dos máximos (o picos) de intensidad de elución que se producen a temperaturas de elución T(baja) y T(alta), donde la intensidad del pico a T(baja) es mayor que la intensidad del pico a T(alta).

En una realización de la invención, el copolímero de etileno tiene un perfil de TREF bimodal definido por dos máximos (o picos) de intensidad de elución que se producen a temperaturas de elución T(baja) y T(alta), donde la intensidad del pico a T(baja) es mayor que la intensidad del pico a T(alta).

En una realización de la invención, el copolímero de etileno tiene un perfil de TREF multimodal que comprende dos máximos (o picos) de intensidad de elución que se producen a temperaturas de elución T(baja) y T(alta), donde la intensidad del pico a T(baja) es mayor que la intensidad del pico a T(alta), y donde T(alta)-T(baja) es desde 3 °C hasta 25 °C, o desde 3 °C hasta 22,5 °C, o desde 3 °C hasta 20 °C, o desde 5 °C hasta 20 °C, o desde 5 °C hasta 17,5 °C, o desde 5 °C hasta 15 °C, o desde 5 °C hasta 12,5 °C, o desde 5 °C hasta 10 °C.

En una realización de la invención, el copolímero de etileno tiene un perfil de TREF bimodal definido por dos máximos (o picos) de intensidad de elución que se producen a temperaturas de elución T(baja) y T(alta), donde la intensidad del pico a T(baja) es mayor que la intensidad del pico a T(alta), y donde T(alta)-T(baja) es desde 3 °C hasta 25 °C, o desde 3 °C hasta 22,5 °C, o desde 3 °C hasta 20 °C, o desde 5 °C hasta 20 °C, o desde 5 °C hasta 17,5 °C, o desde 5 °C hasta 15 °C, o desde 5 °C hasta 12,5 °C, o desde 5 °C hasta 10 °C.

En una realización de la invención, el copolímero de etileno tiene un perfil de TREF bimodal definido por dos máximos (o picos) de intensidad de elución que se producen a temperaturas de elución T(baja) y T(alta), donde la intensidad del pico a T(baja) es mayor que la intensidad del pico a T(alta), y donde T(baja) es desde 75 °C hasta 90 °C, T(alta) es desde 90 °C hasta 98 °C, siempre que T(baja) sea inferior a T(alta).

En una realización de la invención, el copolímero de etileno tiene un perfil de TREF bimodal definido por dos máximos (o picos) de intensidad de elución que se producen a temperaturas de elución T(baja) y T(alta), donde la intensidad del pico a T(baja) es mayor que la intensidad del pico a T(alta), y donde T(baja) es desde 75 °C hasta 90 °C, T(alta) es desde 90 °C hasta 98 °C, siempre que T(baja) sea inferior a T(alta; y donde T(alta)-T(baja) es desde 3 °C hasta 25 °C, o desde 3 °C hasta 22,5 °C, o desde 3 °C hasta 20 °C, o desde 3 °C hasta 17,5 °C, o desde 3 °C hasta 15 °C, o desde 5 °C hasta 20 °C, o desde 5 °C hasta 17,5 °C, o desde 5 °C hasta 15 °C, o desde 5 °C hasta 12,5 °C, o desde 5 °C hasta 10 °C.

En realizaciones de la invención, el copolímero de etileno tendrá un nivel de extraíbles en hexano de ≤ 2,0 % en peso, o ≤ 1,5 % en peso o ≤ 1,0 % en peso. En una realización de la invención, el copolímero de etileno tendrá un nivel de extraíbles en hexano desde 0,1 hasta 2,0 % en peso, o desde 0,15 hasta 2,0 % en peso o, desde 0,1 hasta 1,5 % en peso, o desde 0,1 hasta 1,0 % en peso, o desde 0,1 hasta 0,75 % en peso, o desde 0,1 hasta 0,5 % en peso.

En una realización, los copolímeros de etileno fabricados usando el proceso de la presente invención tendrán buena densidad aparente. En realizaciones de la invención, el copolímero de etileno obtenido a partir de un proceso de polimerización tendrá una densidad aparente asentada de al menos 352,4 kg/m^3 (22 libras/pie^3, o al menos 384,4 kg/m^3(24 libras/pie^3), o al menos 416,4 kg/m^3 (26 libras/pie^3), o al menos 448,5 kg/m^3 (28 libras/pie^3), o al menos 480,5 kg/m^3 (30 libras/pie^3). En realizaciones adicionales, En realizaciones de la invención, el copolímero de etileno obtenido a partir de un proceso de polimerización tendrá una densidad aparente asentada desde 352,4 kg/m^3 (22 libras/pie^3) hasta 544,6 kg/m^3 (34 libras/pie^3), o desde 384,4 kg/m^3 (24 libras/pie^3) hasta 544,6 kg/m^3 (34 libras/pie^3), o desde 416,4 kg/m^3 (26 libras/pie^3) hasta 544,6 kg/m^3 (34 libras/pie^3).

En una realización de la invención, el copolímero de etileno tiene un $\delta^{XO} < 80°$, o menos de 75°, o menos de 70°, o menos de 65° o menos de 60°, donde δ^{XO} es el ángulo de fase cruzada de una gráfica de Van Gurp-Palmen (VGP) determinado por análisis dinamomecánico (DMA).

En una realización de la invención, el copolímero de etileno satisface lo siguiente: $45° \leq \delta^{XO} \leq 75°$, donde δ^{XO} es el

ángulo de fase cruzada de una gráfica de Van Gurp-Palmen (VGP) determinado por análisis dinamomecánico (DMA).

En una realización de la invención, el copolímero de etileno satisface lo siguiente: $50° \leq \delta^{XO} \leq 70°$, donde δ^{XO} es el ángulo de fase cruzada de una gráfica de Van Gurp-Palmen (VGP) determinado por análisis dinamomecánico (DMA).

En una realización de la invención, el copolímero de etileno satisface lo siguiente: $55° \leq \delta^{XO} \leq 70°$, donde δ^{XO} es el ángulo de fase cruzada de una gráfica de Van Gurp-Palmen (VGP) determinado por análisis dinamomecánico (DMA).

En una realización de la invención, el copolímero de etileno satisface lo siguiente: $55° \leq \delta^{XO} \leq 65°$, donde δ^{XO} es el ángulo de fase cruzada de una gráfica de Van Gurp-Palmen (VGP) determinado por análisis dinamomecánico (DMA).

Producción de la película

El copolímero de etileno descrito anteriormente se puede convertir en una película.

El proceso de película soplada por extrusión es un proceso bien conocido para la preparación de película plástica. El proceso emplea una extrusora que calienta, funde y transporta el plástico fundido y lo fuerza a través de una matriz anular. Las temperaturas de extrusión típicas son de 165,5 a 260 °C (330 a 500 °F), especialmente de 176,6 a 237,7 °C (350 a 460 °F).

Un copolímero de polietileno se puede extraer del molde y formarse en forma de tubo y finalmente se pasa a través de un par de rodillos de tracción o presión. Luego se introduce aire comprimido interno desde un mandril, lo que hace que el diámetro del tubo aumente formando una "burbuja" del tamaño deseado. Por lo tanto, la película soplada se estira en dos direcciones, en concreto, en la dirección axial (mediante el uso de aire forzado que "expande" el diámetro de la burbuja) y en la dirección longitudinal de la burbuja (por la acción de un elemento de bobinado que tira de la burbuja a través de la maquinaria). También se introduce aire externo alrededor de la circunferencia de la burbuja para enfriar la masa fundida a medida que sale del molde. El ancho de la película varía al introducir más o menos aire interno en la burbuja, aumentando o disminuyendo el tamaño de la burbuja. El grosor de la película se controla principalmente aumentando o disminuyendo la velocidad del rodillo de tracción o del rodillo de presión para controlar la velocidad de estiramiento.

Luego, la burbuja se colapsa inmediatamente después de pasar a través de los rodillos de tracción o presión. La película enfriada puede procesarse luego mediante corte o sellado para producir varios productos de consumo. Aunque sin desear quedar ligados a teoría alguna, generalmente, los expertos en la materia de fabricación de películas sopladas creen que las propiedades físicas de las películas terminadas están influenciadas tanto por la estructura molecular del copolímero de etileno como por las condiciones de procesamiento. Por ejemplo, se cree que las condiciones de procesamiento influyen en el grado de orientación molecular tanto en la dirección de la máquina como en la dirección axial o transversal).

Un equilibrio de orientación molecular en la "dirección de la máquina" ("MD") y en la "dirección transversal" ("TD"-que es perpendicular a MD) generalmente se considera deseable para las películas asociadas con la invención (por ejemplo, la resistencia al impacto de dardo, las propiedades de desgarro en dirección de la máquina y en dirección transversal, pueden verse afectadas).

Por lo tanto, se reconoce que estas fuerzas de estiramiento en la "burbuja" pueden afectar a las propiedades físicas de la película terminada. En particular, se sabe que la "relación de expansión" (es decir, la relación del diámetro de la burbuja soplada al diámetro del molde anular) puede tener un efecto significativo en la resistencia al impacto de dardo y la resistencia al desgarro de la película acabada.

La descripción anterior se refiere a la preparación de películas monocapa. Las películas multicapa pueden prepararse mediante 1) un proceso de "coextrusión" que permite la introducción de más de una corriente de polímero fundido en un molde anular que da como resultado una membrana de película multicapa; o 2) un proceso de laminación en el cual las capas de película se laminan juntas.

En una realización de la invención, las películas se preparan usando el proceso de película soplada descrito anteriormente.

Un proceso alternativo es el llamado proceso de película colada, en donde el polietileno se funde en una extrusora, luego se fuerza a través de un molde lineal cortado, "colándose" así una delgada película plana. La temperatura de extrusión para la película colada es normalmente algo más elevada que la usada en el proceso de película soplada (con temperaturas de operación normalmente desde 232,2 hasta 287,7 °C (450 a 550 °F). En general, la película colada puede enfriarse (o inactivarse) más rápidamente que la película soplada.

En una realización de la invención, las películas se preparan mediante un proceso de película colada.

La película o capa de película puede, a modo de ejemplo no limitativo únicamente, tener un grosor total que varía de

0,127 mm a 0,101 mm (0,5 mil a 4 mil), lo cual dependerá por ejemplo del espacio de molde empleado durante la colada de la película o el soplado de la película.

La descripción anterior se refiere a las películas monocapa. Sin embargo, la película se puede usar en una película multicapa. Las películas multicapa se pueden fabricar usando un proceso de coextrusión o un proceso de laminación. En la coextrusión, una pluralidad de corrientes de polímero fundidas son alimentadas a un molde anular (o colada plana) dando como resultado una película multicapa cuando se enfría. En la laminación, se unen entre sí una pluralidad de películas usando, por ejemplo, adhesivos, que se unen con calor y presión y similares. Una estructura de película multicapa puede, por ejemplo, contener capas de unión y/o capas sellantes.

La película puede ser una capa superficial o una capa central y puede usarse en al menos una o una pluralidad de capas en una película multicapa. El término "núcleo" o la frase "capa central", se refiere a cualquier capa de película interna en una película multicapa. La frase "capa superficial" se refiere a una capa más externa de una película multicapa (por ejemplo, como se usa en la producción de envases). La frase "capa selladora" se refiere a una película que está implicada en el sellado de la película o de otra capa en una película multicapa. Una "capa de unión" se refiere a cualquier capa interna que adhiere dos capas entre sí.

Únicamente a modo de ejemplo, el espesor de las películas multicapa puede ser de aproximadamente 0,012 mm (0,5 mil) a aproximadamente 0,254 mm (10 mil) de espesor total.

Las películas pueden ser usadas para bolsas de alta resistencia, películas retráctiles, películas agrícolas, bolsas de basura y bolsas de compra. Las películas se pueden producir por extrusión por soplado, extrusión por colada, coextrusión e incorporarse también en estructuras laminadas.

Aditivos

El copolímero de etileno descrito anteriormente también puede contener aditivos, tales como, por ejemplo, antioxidantes primarios (como fenoles impedidos, incluida la vitamina E); antioxidantes secundarios (especialmente fosfitos y fosfonitos); agentes de nucleación, plastificantes o coadyuvantes de procesamiento de polímeros PPA (p. ej. fluoroelastómero y/o coadyuvante de proceso unido a polietilenglicol), secuestrantes ácidos, estabilizantes, agentes anticorrosión, agentes de soplado, otros absorbentes de luz ultravioleta, tales como antioxidantes que rompen cadenas, etc., inactivadores, agentes antiestáticos, agentes de deslizamiento, agentes antibloqueantes, pigmentos, colorantes y cargas y agentes de curado como el peróxido.

Estos y otros aditivos comunes en la industria de las poliolefinas pueden estar presentes en composiciones de copolímeros de 0,01 a 50 % en peso en una realización, y de 0,1 a 20 % en peso en otra realización, y de 1 a 5 % en peso en otra realización más, en donde el intervalo deseable puede comprender cualquier combinación de cualquier límite de % en peso superior con cualquier límite de % en peso inferior.

En una realización de la invención, los antioxidantes y estabilizantes tales como los fosfitos orgánicos y los antioxidantes fenólicos pueden estar presentes en las composiciones de copolímero de etileno de 0,001 a 5 % en peso en una realización, y de 0,01 a 0,8 % en peso en otra realización, y de 0,02 a 0,5 % en peso en otra realización más. Ejemplos no limitativos de fosfitos orgánicos que son adecuados son tris(2,4-di-*terc*butilfenil)fosfito (IRGAFOS 168) y tris(nonilfenil) fosfito (WESTON 399). Ejemplos no limitativos de antioxidantes fenólicos incluyen octadecil 3,5 di-t-butil-4-hidroxi-hidrocinamato (IRGANOX 1076) y pentaeritritil tetraquis (3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxifenil) propionato (IRGANOX 1010); y 1,3,5-Tri(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxibencil-isocianurato (IRGANOX 3114).

Las cargas pueden estar presentes en el copolímero de etileno del 0,1 al 50 % en peso en una realización, y del 0,1 al 25 % en peso de la composición en otra realización, y del 0,2 al 10 % en peso en otra realización más. Las cargas incluyen, pero sin limitación, dióxido de titanio, carburo de silicio, sílice (y otros óxidos de sílice, precipitada o no), óxido de antimonio, carbonato de plomo, blanco de cinc, litopona, circono, corindón, espinela, apatita, polvo de Baryte, sulfato de bario, magnesita, negro de carbono, dolomita, carbonato de calcio, talco y compuestos de hidrocalcita de los iones de Mg, Ca, o Zn con Al, Cr o Fe y CO_3 y/o HPO_4, hidratado o no; polvo de cuarzo, carbonato de magnesio y ácido clorhídrico, fibras de vidrio, arcillas, alúmina, y otros óxidos y carbonatos metálicos, hidróxidos metálicos, cromo, retardantes de la llama fosforados y bromados, trióxido de antimonio, sílice, silicona y mezclas de las mismas. Estas cargas pueden incluir cualquier otra carga y cargas porosas y soportes conocidos en la técnica.

Las sales de ácidos grasos también pueden estar presentes en el copolímero de etileno. Dichas sales pueden estar presentes del 0,001 al 2 % en peso de la composición de copolímero en una realización, y del 0,01 al 1 % en peso en otra realización. Los ejemplos de sales metálicas de ácidos grasos incluyen ácido láurico, ácido esteárico, ácido succínico, ácido estearil láctico, ácido láctico, ácido ftálico, ácido benzoico, ácido hidroxiesteárico, ácido ricinoleico, ácido nafténico, ácido oleico, ácido palmítico, y ácido erúcico, metales apropiados incluyendo Li, Na, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Al, Sn, Pb, etc. Las sales de ácidos grasos deseables se seleccionan de estearato de magnesio, estearato de calcio, estearato de sodio, estearato de cinc, oleato de calcio, oleato de cinc y oleato de magnesio.

Con respecto al proceso físico de producción de la mezcla de un copolímero de etileno y uno o más aditivos, debe

realizarse una mezcla suficiente para asegurar que se produzca una mezcla uniforme antes de la conversión en un producto terminado. El copolímero de etileno puede estar en cualquier forma física cuando se usa para mezclar con uno o más aditivos. En una realización, los gránulos del reactor, definidos como los gránulos de polímero que se aíslan del reactor de polimerización, se usan para mezclar con los aditivos. Los gránulos del reactor tienen un diámetro promedio de 10 µm a 5 mm, y de 50 µm a 10 mm en otra realización. Como alternativa, el copolímero de etileno está en forma de gránulos, tales como, por ejemplo, los que tienen un diámetro promedio desde 1 mm hasta 6 mm que se forman a partir de la extrusión de la masa fundida de los gránulos del reactor.

Un método para mezclar los aditivos con el copolímero de etileno es poner en contacto los componentes en un vaso u otro medio de mezcla física, estando el copolímero en forma de gránulos de reactor. Esto puede ir seguido, si se desea, de mezclado de la masa fundida en una extrusora. Otro método para mezclar los componentes es mezclar la masa fundida de los gránulos de copolímero de etileno con los aditivos directamente en una extrusora, o cualquier otro medio de mezcla de la masa fundida.

Propiedades de la película

La película o capa de película de la presente invención está hecha de los copolímeros de etileno definidos anteriormente. Generalmente, un aditivo como se describió anteriormente se mezcla con el copolímero de etileno antes de la producción de la película.

En realizaciones de la invención, una película tendrá una resistencia al impacto de dardo de ≥ (180 g/mil), o ≥ (190 g/mil), o ≥ (200 g/mil).

En realizaciones de la invención, una película de 0,0254 mm (1 mil) tendrá un módulo secante MD (dirección de la máquina) con un 1 % de deformación de ≥ 170 MPa, o ≥ 180 MPa, o ≥ 190 MPa, o ≥ 200 Mpa, o ≥ 210 MPa.

En realizaciones de la invención, una película de 0,0254 mm (1 mil) tendrá un módulo secante TD (dirección transversal) con un 1 % de deformación de ≥ 170 MPa, o ≥ 180 MPa, o ≥ 190 MPa, o ≥ 200 Mpa, o ≥ 210 MPa, o ≥ 220 Mpa, o ≥ 230 MPa, o ≥ 240 MPa.

En realizaciones de la invención, una película tendrá una relación entre desgarro MD y desgarro TD (desgarro MD/desgarro TD) de menos de 0,75, o ≤ 0,70, o ≤ 0,60, o ≤ 0,50, o ≤ 0,45, o ≤ 0,40, o ≤ 0,35, o ≤ 0,30, o ≤ 0,25, ≤ 0,20. En otra realización de la invención, la película tendrá una relación entre desgarro MD y desgarro TD dese 0,010 hasta 0,75. Incluso en otra realización de la invención, la película tendrá una relación entre desgarro MD y desgarro TD dese 0,05 hasta 0,6. Incluso en otra realización más de la invención, la película tendrá una relación entre desgarro MD y desgarro TD dese 0,05 hasta 0,55. Aun incluso en otras realizaciones de la invención, la película tendrá una relación entre desgarro MD y desgarro TD dese 0,1 hasta 0,50 o desde 0,1 hasta 0,35.

En realizaciones de la invención, una película de 0,0254 mm (1 mil) tendrá un módulo secante en dirección de la máquina (MD) con un 1 % de deformación de ≥ 140 MPa, o ≥ 150 MPa, o ≥ 160 MPa, o ≥ 175 Mpa, o ≥ 180 MPa, o ≥ 190 Mpa, o ≥ 200 MPa, o ≥ 210 MPa. En una realización de la invención, una película de 0,0254 mm (1 mil) tendrá un módulo secante en dirección de la máquina (MD) con un 1 % de deformación desde 130 MPa hasta 300 MPa. En una realización de la invención, una película de 0,0254 mm (1 mil) tendrá un módulo secante en dirección de la máquina (MD) con un 1 % de deformación desde 140 MPa hasta 300 MPa. En una realización de la invención, una película de 0,0254 mm (1 mil) tendrá un módulo secante en dirección de la máquina (MD) con un 1 % de deformación desde 140 MPa hasta 275 MPa. En una realización de la invención, una película de 0,0254 mm (1 mil) tendrá un módulo secante en dirección de la máquina (MD) con un 1 % de deformación desde 140 MPa hasta 250 MPa. En una realización de la invención, una película de 0,0254 mm (1 mil) tendrá un módulo secante en dirección de la máquina (MD) con un 1 % de deformación desde 150 MPa hasta 260 MPa. En una realización de la invención, una película de 0,0254 mm (1 mil) tendrá un módulo secante en dirección de la máquina (MD) con un 1 % de deformación desde 160 MPa hasta 260 MPa. En una realización de la invención, una película de 0,0254 mm (1 mil) tendrá un módulo secante en dirección de la máquina (MD) con un 1 % de deformación desde 160 MPa hasta 250 MPa. En otra realización de la invención, una película de 0,0254 mm (1 mil) tendrá un módulo secante en dirección de la máquina (MD) con un 1 % de deformación desde 170 MPa hasta 250 MPa. Incluso en otra realización de la invención, una película de 0,0254 mm (1 mil) tendrá un módulo secante en dirección de la máquina (MD) con un 1 % de deformación desde 140 MPa hasta 230 MPa. Incluso en otra realización de la invención, una película de 0,0254 mm (1 mil) tendrá un módulo secante en dirección de la máquina (MD) con un 1 % de deformación desde 180 MPa hasta 280 MPa. Incluso en otra realización de la invención, una película de 0,0254 mm (1 mil) tendrá un módulo secante en dirección de la máquina (MD) con un 1 % de deformación desde 190 MPa hasta 280 MPa. Incluso en otra realización de la invención, una película de 0,0254 mm (1 mil) tendrá un módulo secante en dirección de la máquina (MD) con un 1 % de deformación desde 180 MPa hasta 260 MPa.

En una realización de la invención, una película de 0,0254 mm (1 mil) tendrá un módulo secante en dirección transversal (TD) con un 1 % de deformación de ≥ 170 MPa, o ≥ 180 MPa, o ≥ 190 MPa, o ≥ 200 Mpa, o ≥ 210 MPa, o ≥ 220 Mpa, o ≥ 230 MPa, o ≥ 240 MPa, o≥ 250 MPa. En una realización de la invención, una película de 0,0254 mm (1 mil) tendrá un módulo secante en dirección transversal (TD) con un 1 % de deformación desde 170 MPa hasta 310

MPa. En una realización de la invención, una película de 0,0254 mm (1 mil) tendrá un módulo secante en dirección transversal (TD) con un 1 % de deformación desde 170 MPa hasta 300 MPa. En una realización de la invención, una película de 0,0254 mm (1 mil) tendrá un módulo secante en dirección transversal (TD) con un 1 % de deformación desde 170 MPa hasta 290 MPa. En una realización de la invención, una película de 0,0254 mm (1 mil) tendrá un módulo secante en dirección transversal (TD) con un 1 % de deformación desde 170 MPa hasta 280 MPa. En otra realización de la invención, una película de 0,0254 mm (1 mil) tendrá un módulo secante en dirección transversal (TD) con un 1 % de deformación desde 180 MPa hasta 300 MPa. En otra realización de la invención, una película de 0,0254 mm (1 mil) tendrá un módulo secante en dirección transversal (TD) con un 1 % de deformación desde 180 MPa hasta 290 MPa. Incluso en otra realización de la invención, una película de 0,0254 mm (1 mil) tendrá un módulo secante en dirección transversal (TD) con un 1 % de deformación desde 190 MPa hasta 300 MPa. En otra realización de la invención, una película de 0,0254 mm (1 mil) tendrá un módulo secante en dirección transversal (TD) con un 1 % de deformación desde 190 MPa hasta 290 MPa. En otra realización de la invención, una película de 0,0254 mm (1 mil) tendrá un módulo secante en dirección transversal (TD) con un 1 % de deformación desde 200 MPa hasta 290 MPa.

En realizaciones de la invención, una película de 0,0254 mm (1 mil) tendrá un valor de opacidad de menos de 20 %, inferior a 15 %, o ≤ 15 %, o ≤ 12,5 %, o ≤ 10 %, o desde 3 hasta 25 %, o desde 5 hasta 20 %, o desde 5 hasta 27 %, o desde 5 % hasta 25 %, o desde 3 hasta 15 %, o desde 5 hasta 15 %.

En realizaciones de la invención, una película de 0,0254 mm (1 mil) tendrá un valor de brillo a 45° superior a 30, o ≥ 35, o ≥ 40 o ≥ 45, o ≥ 50, o ≥ 55, o desde 30 hasta 60, o desde 32 hasta 60, o desde 32 hasta 55, o desde 32 hasta 50, o desde 32 hasta 45.

La película o capa de película puede, a modo de ejemplo no limitativo únicamente, tener un grosor total que varía de 0,127 mm a 0,101 mm (0,5 mil a 4 mil), lo cual dependerá por ejemplo del espacio de molde empleado durante la colada de la película o el soplado de la película.

La descripción anterior se refiere a las películas monocapa. Sin embargo, la película de la presente invención se puede usar en una película multicapa. Las películas multicapa se pueden fabricar usando un proceso de coextrusión o un proceso de laminación. En la coextrusión, una pluralidad de corrientes de polímero fundidas son alimentadas a un molde anular (o colada plana) dando como resultado una película multicapa cuando se enfría. En la laminación, se unen entre sí una pluralidad de películas usando, por ejemplo, adhesivos, que se unen con calor y presión y similares. Una estructura de película multicapa puede, por ejemplo, contener capas de unión y/o capas sellantes.

La película de la presente invención puede ser una capa superficial o una capa central y puede usarse en al menos una o una pluralidad de capas en una película multicapa. El término "núcleo" o la frase "capa central", se refiere a cualquier capa de película interna en una película multicapa. La frase "capa superficial" se refiere a una capa más externa de una película multicapa (por ejemplo, como se usa en la producción de envases). La frase "capa selladora" se refiere a una película que está implicada en el sellado de la película o de otra capa en una película multicapa. Una "capa de unión" se refiere a cualquier capa interna que adhiere dos capas entre sí.

Únicamente a modo de ejemplo, el espesor de las películas multicapa puede ser de aproximadamente 0,012 mm (0,5 mil) a aproximadamente 0,254 mm (10 mil) de espesor total.

Las películas pueden ser usadas para bolsas de alta resistencia, películas retráctiles, películas agrícolas, bolsas de basura y bolsas de compra. Las películas se pueden producir por extrusión por soplado, extrusión por colada, coextrusión e incorporarse también en estructuras laminadas.

Ejemplos

Todas las reacciones que implican compuestos sensibles al aire o a la humedad se llevaron a cabo en atmósfera de nitrógeno usando técnicas estándar de Schlenk y cánula, o en una guantera. Los disolventes de reacción se purificaron usando el sistema descrito por Pangborn *et al.* en Organometallics 1996, v15, p.1518 o se utilizaron directamente después de almacenar sobre tamices moleculares de 4 Å activados. El metilaluminoxano utilizado fue una solución de MAO al 10 % en tolueno suministrado por Albemarle que se usó tal como se recibió.

La información sobre el peso molecular (M_w, M_n y M_z en g/mol) y la distribución del peso molecular (M_w/M_n), y la distribución del peso molecular promedio z (M_w/M_nse analizaron mediante cromatografía de permeación en gel (GPC), utilizando un instrumento comercializado con la marca comercial "Waters 150c", con 1,2,4-triclorobenceno como fase móvil a 140 °C. Las muestras se prepararon disolviendo el polímero en este disolvente y se aplicaron sin filtración. Los pesos moleculares se expresan como equivalentes de polietileno con una desviación típica relativa de 2,9 % para el peso molecular promedio en número ("M_n") y 5,0 % para el peso molecular promedio en peso ("M_w"). Se prepararon soluciones de muestra de polímero (1 a 2 mg/ml) calentando el polímero en 1,2,4-triclorobenceno (TCB) y girando sobre una rueda durante 4 horas a 150 °C en un horno. El antioxidante 2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenol (BHT) se añadió a la mezcla con el fin de estabilizar el polímero frente a la degradación oxidativa. La concentración de BHT fue de 250 ppm. Las soluciones de muestra se cromatografiaron a 140 °C en una unidad de cromatografía de alta temperatura PL 220 equipada con cuatro columnas Shodex (HT803, HT804, HT805 y HT806) usando TCB como fase móvil con

un caudal de 1,0 ml/minuto, con un índice de refracción diferencial (DRI) como el detector de concentración. Se añadió BHT a la fase móvil a una concentración de 250 ppm para proteger las columnas de la degradación oxidativa. El volumen de inyección de la muestra fue de 200 ml. Los datos brutos se procesaron con el software Cirrus GPC. Las columnas se calibraron con patrones de poliestireno de distribución estrecha. Los pesos moleculares de poliestireno se convirtieron a pesos moleculares de polietileno usando la ecuación de Mark-Houwink, como se describe en el método de ensayo estándar ASTM (p. ej. ASTM D6474-99).

Los puntos de fusión, incluyendo el punto de fusión máximo (T_m) y el porcentaje de cristalinidad de los copolímeros se determinaron usando un analizador térmico TA Instrument DSC Q1000 a 10 °C/min. En una medición de DSC, se aplicó a los polímeros un ciclo de calentamiento-enfriamiento-calentamiento desde la temperatura ambiente hasta 200 °C o viceversa, para minimizar el historial termomecánico asociado con ellos. El punto de fusión y el porcentaje de cristalinidad se determinan mediante la temperatura máxima primaria y el área total bajo la curva de DSC, respectivamente, a partir de los segundos datos de calentamiento. La temperatura máxima de fusión T_mm es el pico de temperatura más alto, cuando dos picos están presentes en un perfil de DSC bimodal (normalmente también teniendo la altura del pico más alta).

La determinación de la frecuencia de ramificación en función del peso molecular (y, por lo tanto, el perfil de distribución de comonómeros) se llevó a cabo usando cromatografía de permeación en gel a alta temperatura (GPC) y FT-IR del eluyente. Se usaron para la calibración estándares de polietileno con un contenido de ramificación conocido, poliestireno e hidrocarburos con un peso molecular conocido.

La frecuencia de ramificación de cadena corta (SCB por 1.000 átomos de carbono) y por tanto el contenido de comonómero (en porcentaje en peso) de las muestras de copolímero se determinó mediante espectroscopia de infrarrojos con transformada de Fourier (FTIR) según el método ASTM D6645-01. Se utilizó un espectrofotómetro Thermo-Nicolet 750 Magna-IR equipado con el software OMNIC versión 7.2a para las mediciones.

Los índices de fusión, I_2, I_5, y I_{21}, para la composición de polietileno se midieron de acuerdo con la norma ASTM D1238 (realizada a 190 °C, utilizando un peso de 2,16 kg, 5 kg y 21 kg respectivamente). El índice de fusión, I_{10}, se determinó de acuerdo con la condición F de la norma ASTM D1238 a 190 °C con un peso de 10 kilogramos.

La densidad de la composición de polietileno (g/cm^3) se midió de acuerdo con la norma ASTM D792.

La densidad aparente del polietileno (expresada en lb/ft^3) se midió en general de acuerdo con la norma ASTM D1895-96 (2003).

Los extraíbles en hexano usando placas moldeadas de compresión se determinaron de acuerdo con la norma ASTM D5227.

Para determinar el CDBI, se genera primero una curva de distribución de la solubilidad para la composición de polietileno. Esto se logra utilizando datos adquiridos de la técnica TREF. Esta curva de distribución de la solubilidad es una gráfica de la fracción en peso del copolímero que se solubiliza en función de la temperatura. Esto se convierte en una curva de distribución acumulativa de la fracción de peso frente al contenido de comonómero, a partir del que se determina el CDBI estableciendo el porcentaje en peso de una muestra de copolímero que tiene un contenido de comonómero dentro del 50 % de la mediana del contenido de comonómero a cada lado de la mediana (véase, la patente de Estados Unidos n.º 5.376.439).

El método de fraccionamiento por elución mediante aumento de temperatura (TREF) específico usado en este documento fue como sigue. Se introdujeron muestras de polímero (50 a 150 mg) en el recipiente del reactor de una unidad de cristalización-TREF (Polymer ChAR™). El recipiente del reactor se llenó con 20 a 40 ml de 1,2,4-triclorobenceno (TCB) y se calentó a la temperatura de disolución deseada (por ejemplo, 150 °C) durante 1 a 3 horas. La solución (0,5 a 1,5 ml) se cargó luego en la columna TREF llena de perlas de acero inoxidable. Después del equilibrio a una temperatura de estabilización dada (por ejemplo, 110 °C) durante 30 a 45 minutos, se dejó cristalizar la solución de polímero con un descenso de la temperatura desde la temperatura de estabilización hasta 30 °C (0,1 o 0,2 °C/minuto). Después de equilibrar a 30 °C durante 30 minutos, la muestra cristalizada se eluyó con TCB (0,5 o 0,75 ml/minuto) con una rampa de temperatura de 30 °C a la temperatura de estabilización (0,25 o 1,0 °C/minuto). La columna de TREF se limpió al final del ciclo durante 30 minutos a la temperatura de disolución. Los datos se procesaron utilizando el software Poly ChAR, la hoja de cálculo Excel y el software de TREF desarrollado internamente.

El procedimiento de TREF descrito anteriormente es bien conocido por los expertos en la materia y puede usarse para determinar la modalidad de un perfil de TREF, un $CDBI_{50}$, un % en peso de copolímero que eluye a 40 °C o menos, un % en peso de copolímero que eluye a 100 °C o más, un % en peso de copolímero que eluye de 90 °C a 105 °C, un valor de T(75)-T(25), así como las temperaturas o los intervalos de temperaturas donde se producen los máximos (picos de elución) de intensidad de elución.

La resistencia a la fusión de un polímero se mide en un reómetro capilar Rosand RH-7 (diámetro del barril = 15 mm) con un molde plano de 2 mm de diámetro, relación L/D 10:1 a 190 °C. Transductor de presión: 10.000 psi (68,95 MPa).

Velocidad del pistón: 5,33 mm/min. Ángulo de arrastre: 52°. Velocidad incremental de arrastre: 50 - 80 m/min^2 o 65 ± 15 m/min^2. Una masa fundida de polímero se extruye a través de un molde capilar a una velocidad constante y, después, la hebra de polímero es estirada a una velocidad de arrastre creciente hasta que se rompe. El valor estacionario máximo de la fuerza en la región de meseta de una curva de fuerza frente al tiempo se define como la resistencia a la fusión del polímero.

Análisis dinamomecánico (DMA). Las mediciones reológicas (p. ej. mediciones de cizallamiento oscilatorio de deformación pequeña (10 %)) se llevaron a cabo en un reómetro rotacional dinámico Rheometrics SR5 Stress con placas paralelas de 25 mm de diámetro en un modo de barrido de frecuencia bajo cobertura de nitrógeno completa. Las muestras de polímero se estabilizan adecuadamente con los aditivos antioxidantes y luego se insertaron en el dispositivo de ensayo durante al menos un minuto de precalentamiento para garantizar que la fuerza normal disminuya de nuevo a cero. Todos los experimentos de DMA se llevan a cabo al 10 % de deformación, de 0,05 a 100 rad/s y 190 °C. El software Orchestrator se utilizó para determinar los parámetros viscoelásticos, incluidos el módulo de almacenamiento (G'), el módulo de pérdida (G"), el ángulo de fase (δ), el módulo del complejo (G*) y la viscosidad del complejo (η*).

Los datos de la viscosidad del complejo |η*(ω)| frente a los datos de la frecuencia (ω) se ajustaron a la curva usando el modelo empírico de Carreau-Yasuda (CY) de tres parámetros modificado para obtener la viscosidad de cizallamiento cero η_0, tiempo de relajación viscoso característico τ_η, y la amplitud del parámetro de reología *a*. El modelo empírico de Carreau-Yasuda (CY) simplificado usado es el siguiente:

$$|\eta * (\omega)| = \eta_0 / \left[1 + \left(\tau_\eta \omega\right)^a\right]^{(1-n)/a}$$

en donde: |η*(ω)| = magnitud de la viscosidad de cizallamiento del complejo; η_0 = viscosidad de cizallamiento del complejo; τ_η = tiempo de relajación característico; *a* = "amplitud" del parámetro de reología (el cual también se denomina el "exponente de cizallamiento de Carreau-Yasuda" o el "parámetro *a* de CY" o simplemente el "parámetro a" en la invención actual); n = fija la pendiente de la ley de potencia final, fijado a 2/11; y ω = frecuencia angular de la deformación de cizallamiento oscilatorio. Los detalles de la importancia e interpretación del modelo CY y los parámetros derivados se pueden encontrar en: C. A. Hieber y H. H. Chiang, Rheol. Acta, 28, 321 (1989); C. A. Hieber y H. H. Chiang, Polym. Eng. Sci., 32, 931 (1992); y R. B. Bird, R. C. Armstrong y O. Hasseger, "Dynamics of Polymeric Liquids", Volumen 1, Fluid Mechanics, 2ª Edición, John Wiley & Sons (1987); cada una de las cuales se incorpora al presente documento por referencia en su totalidad.

El índice de adelgazamiento por cizalladura (SHI) se determinó de acuerdo con el método proporcionado en la solicitud de patente de Estados Unidos n.º 2011/0212315: el SHI se define como SHI(ω)=η*(ω)/η0 para cualquier frecuencia dada (ω) para la medición de la viscosidad dinámica, en donde n0 es la viscosidad de cizallamiento cero a 190 °C determinado mediante la regla de Cox-Merz empírica. η* es la viscosidad del complejo a190 °C determinable por cizallamiento o deformación dinámica (sinusoidal) de un copolímero determinado en un reómetro rotacional Rheometrics SR5 Stress usando la geometría de placas paralelas. De acuerdo con la regla de Cox-Merz, cuando la frecuencia (ω) se expresa en unidades Radian, a velocidades de cizallamiento bajas, el valor numérico de η* es igual al de la viscosidad intrínseca convencional, basado en las mediciones capilares de bajo cizallamiento. El experto en la materia en el campo de la reología está bien versado en la determinación de η^0 de esta manera.

Las películas de los ejemplos actuales se fabricaron en una línea de película soplada fabricada por Battenfeld Gloucester Engineering Company de Gloucester, Mass con un diámetro de molde de 10,16 cm (4 pulgadas) y un espacio de molde de 0,88 mm (35 mil) o 1,27 mm (50 mil). Se añadió un 3 % de lote maestro de PPA Ingenia 1150 a la muestra 1* y a la muestra 5* en el soplado de la película. El análisis del copolímero de etileno 6* muestra que aproximadamente están presentes 250 ppm de PPA de tipo fluoroelastómero. Esta línea de película soplada tiene un rendimiento estándar de más de 45,36 kg/hora (100 libras por hora) y está equipada con un motor de 50 caballos de fuerza. La velocidad del tornillo fue de 35 a 50 RPM. El tornillo tiene una relación longitud/diámetro (L/D) de 24/1. La temperatura de fusión y la altura de la línea de escarcha (FLH) son de 221,11 (430) a 226,67 °C (440 °F) y 40,64 cm (16 pulgadas) respectivamente. La burbuja de película soplada se enfría con aire. La relación de expansión típica (BUR) para películas sopladas preparadas en esta línea es de 1,5/1 a 4/1. Se usó un molde anular con un espacio de 0,88 mm (35 mils) para estos experimentos. Las películas de estos ejemplos se prepararon usando un punto de detención BUR de 2,5:1 y un punto de detención de grosor de película de 0,25 mm (1,0 mils).

La turbidez (%) se midió de acuerdo con los procedimientos especificados en la norma ASTM D 1003-07, usando un medidor de turbidez BYK-Gardner (Modelo Haze-gard plus).

La resistencia al impacto de dardo se midió en un aparato de ensayo de impacto de dardo (Modelo D2085AB/P) fabricado por Kayeness Inc. de acuerdo con la norma D-1709-04 (método A).

La resistencia al desgarro Elmendorf en dirección de la máquina (MD) y transversal (TD) se midieron en un aparato de ensayo ProTear™ Tear Tester fabricado por Thwing-Albert Instrument Co. de acuerdo con la norma D-1922.

La resistencia a la punción TEF & Lube se midió en un aparato de ensayo MTS Universal (Modelo SMT(HIGH)-500N-192) usando una probeta redonda recubierta con Teflón de 1,90 cm (0,75 pulgadas) de diámetro a una velocidad de 50,8 cm/min (20 pulgadas/min). En el ensayo, una muestra de película de 27,4 x 27,4 centímetros cuadrados (4,25 x 4,25 pulgadas cuadradas) se fijó en el soporte y a continuación se aplicó en el centro de la película aproximadamente 1 cm^3 de lubricante. La energía de punción de rotura se determinó a partir del área bajo la curva de carga-desplazamiento en tiempo real.

La resistencia a la punción de la película de polietileno también se ensayó a una velocidad estándar de 25,4 cm/min (10 pulgadas/min) usando una probeta de 1,9 cm (0,75 pulgadas) recubierta con TFE-fluorocarbono en un aparato de ensayo universal MTS de acuerdo con la norma D5748. Se usó el software MTS Testworks 4 para analizar los datos de punción donde la fuerza de punción máxima, la elongación de rotura y la energía de punción total de rotura se midieron a partir de la curva de fuerza-desplazamiento.

El módulo secante MD o TD se midió en un aparato de ensayo universal de 5 cabezales de Instrument (modelo TTC-102) a una velocidad de cruceta de 0,50 cm/min (0,2 pulgadas/min) hasta un 10 % de deformación de acuerdo con la norma D-882-10. El módulo secante MD o TD se determinó mediante una pendiente inicial de la curva de tensión-deformación desde un origen hasta una deformación de 1 %.

La prueba de tracción de la película se realizó en un aparato de ensayo universal de 5 cabezales de Instrument (modelo TTC-102) de acuerdo con la norma D-882-10.

El brillo se midió en una unidad BYK-Gardner Micro-Gloss a 45° de acuerdo con la norma D2457-03.

Se preparó un sello sujetando dos tiras de película de 0,05 mm (2,0 mil) entre las barras de sello superior e inferior calentadas en un Sellador SL-5 fabricado por Lako Tool durante 0,5 segundos, presión de sujeción de la barra de sello de 0,27 MPa (40 psi) para cada temperatura en el intervalo desde el comienzo del sellado hasta la fusión. Se midió el parámetro de resistencia del sello o sellabilidad como una función de la temperatura del sello en un aparato de ensayo universal de 5 cabezales de Instrument (Modelo TTC-102) de acuerdo con la norma ASTM F88-09.

El ensayo de impacto por caída de peso instrumentada se realizó en un aparato de ensayo de impacto Dynatup Modelo 9250 en las muestras de película de 32,26 cm cuadrados (5 x 5 pulgadas cuadradas) a una velocidad de impacto de 3,32 m/s (10,9 pies/s) y temperatura ambiental de acuerdo con la norma ASTM D7192. La carga de impacto máxima, la energía de impacto total y la energía a la carga de impacto máxima, se determinaron a partir de la curva de carga de impacto-desplazamiento usando el software Dynatup Impulse Data Acquisition System.

La resistencia a la punción se midió en un aparato de ensayo universal MTS usando una probeta recubierta con fluorocarbono-TFE en forma de pera de 1,90 cm (0,75 pulgadas) de diámetro a una velocidad de 25,4 cm/min (10 pulgadas/minuto) de acuerdo con la norma ASTM D5748. La fuerza de punción máxima, la elongación de rotura y la energía de punción total se determinaron a partir de la curva de carga-desplazamiento usando el software MTS Tesdosrks versión 4.11.

Síntesis de catalizador

General

Todas las reacciones que implican compuestos sensibles al aire o a la humedad se llevaron a cabo en atmósfera de nitrógeno usando técnicas estándar de Schlenk, o en una guantera. El tolueno (EMD; DriSolv) y el pentano (Sigma-Aldrich; anhidro) se purificaron usando el sistema descrito por Pangborn *et al.* en Organometallics 1996, v15, p.1518 y se almacenaron en tamices de 4 Å activados (calcinados a 360 °C durante al menos 18 horas). El tetracloruro de titanio (IV) y el n-butil litio (solución 1,6 M en hexanos) se adquirieron en Sigma Aldrich, y se usaron sin purificación adicional. El bromuro de 2,3,4,5,6-pentafluorobencilo se adquirió en Oakwood Products sin purificación adicional. El indeno y el etóxido de titanio (IV) se adquirieron en Sigma-Aldrich y se purificaron mediante los procedimientos descritos en este documento. La diisopropilamina se adquirió en Sigma-Aldrich y se almacenó sobre tamices moleculares de 4 Å activados. Los disolventes deuterados se adquirieron en Sigma-Aldrich (tolueno-d_8, diclorometano-d_2, tetrahidrofurano-d_8) y se almacenaron sobre tamices moleculares de 4 Å activados. Los espectros de RMN se registraron en un espectrómetro Bruker (400,1 MHz para ^{1}H, 162 MHz para ^{31}P, 376 MHz para ^{19}F). El indeno de calidad técnica (223 g, 1,74 mol, >90 % de pureza por GC) se destiló (vacío dinámico controlado de 66,6 Pa (500 mTorr; temperatura del baño de calentamiento 60 °C) y se almacenó en un guantera.

Síntesis de (1-($C_6F_5CH_2$)Ind)(*t*-Bu_3PN)$TiCl_2$

A una solución de tolueno (600 ml) de indeno (19,60 g, 169,0 mmol) a temperatura ambiente se añadió n-butil litio (solución 1,6 M en hexanos; 105 ml, 168,0 mmol, 1,0 equiv) gota a gota mediante un embudo de goteo. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 3 horas y se añadió gota a gota bromuro de 2,3,4,5,6-pentafluorobencilo (44,04 g, 8,9 mmol, 0.9 equiv.) manteniendo una temperatura de 50 °C. La mezcla de reacción se agitó durante 2 horas a 50 °C y a continuación durante otras 18 horas a temperatura ambiente. La suspensión se filtró

y el filtrado amarillo pálido se concentró al vacío para producir el producto como un polvo blanquecino rosado (47,20 g, 141,9 mmol, 84 % de rendimiento, 89 % de pureza por GCMS).

Una solución de etanol seco (secada con NaOEt y destilada; 8,25 g; 179,07 mmol) en tolueno (aproximadamente 50 ml en un vial) se añadió lentamente a una solución en tolueno (100 ml) de $TiCl_4$ (33,97 g; 179.07 mmol) a temperatura ambiente a través de una cánula. La velocidad de adición se mantuvo de modo que la reacción estuviera bajo control y el HCl se ventilara a un burbujeador. La reacción se calentó a 100 °C durante 45 minutos. El color de la solución cambió de rojo a naranja claro. En una guantera, se añadió *t*-$Bu_3PNSiMe_3$ sólido durante 20 minutos en lotes a la solución anterior de $TiCl_3(OEt)$ a temperatura ambiente. La solución roja oscura resultante se agitó durante aproximadamente 18 horas a 110 °C. La mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente, a continuación se enfrió a 0 °C durante 3 horas y luego se filtró a través de una frita de poro medio. El sólido se lavó con una mezcla 1:1 de tolueno/heptano (2 x 30 ml), a continuación pentano (30 ml), y a continuación se secó al vacío para producir el producto esperado, (*t*-$Bu_3PN)TiCl_3$, (t-Bu3PN) TiCl3, como un sólido de color amarillo pálido a marrón claro (57 g; 154 mmol; 86 %) con >95 % de pureza por RMN. RMN de ^1H (tolueno-d_8): δ 1,11 (d, J = 14 Hz). RMN de $^{31}P\{^1H\}$ (tolueno-d_8): δ 55,3 (s) frente a H_3PO_4/D_2O a 0 ppm.

Una solución en hexano de *n*-BuLi (1,6 M; 32 mmol; 20 ml) se añadió a una solución en pentano (150 ml) de diisopropilamina (32 mmol; 3,24 g) a temperatura ambiente. Tras agitar durante 1 hora, la solución transparente resultante se concentró al vacío hasta que se observó la formación de producto sólido. La eliminación del disolvente se detuvo en ese punto y la cristalización se dejó proceder durante 3 horas. La diisopropilamida de litio (LDA) sólida se aisló por filtración, se lavó con pentano, a continuación se secó al vacío (2,8 g; 26 mmol; 81 %).

A una suspensión en tolueno (50 ml) de LDA sólida (1,19 g; 11 mmol) se añadió una solución de tolueno (40 ml) de 1-($C_6F_5CH_2$)Ind (3,28 g, 11 mmol). La solución de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 3 horas y a continuación se añadió lentamente a una solución en tolueno (50 ml) de *t*-$Bu_3PNTiCl_3$ (4,10 g, 11 mmol) durante 20 minutos. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante la noche(~18 h). La mezcla de reacción se dejó sedimentar y el sobrenadante se decantó. El sólido restante se disolvió en CH_2Cl_2 (30 ml) y la suspensión se filtró a través de una frita de poro medio. El tolueno y los filtrados de CH_2Cl_2 combinados se concentraron para eliminar el CH_2Cl_2 y la mayor parte del tolueno hasta un volumen de aproximadamente 25 ml y la suspensión se dejó durante 18 horas a temperatura ambiente. La suspensión se filtró a través de una frita de poro medio y el sólido se lavó con una mezcla 1:1 de tolueno y heptano (2 x 20 ml) y a continuación pentano (20 ml). El producto deseado, (1-($C_6F_5CH_2$)Ind)(*f*-$Bu_3PN)TiCl_2$, se aisló como un sólido cristalino brillante de color amarillo anaranjado (6,09 g; 9,7 mmol; 88 %) con >95 % de pureza (RMN). RMN de ^1H (tolueno-d_8): δ 7,96 (m, 1H), 7,61 (m, 1H), 7,15 (m, 2H), 6,89 (m, 1H), 6,50 (m, 1H), 4,57 (dm, *J* = 15,2 Hz, 1H), 4,09 (dm, *J* = 15,2 Hz, 1H), 1,21 (d, *J* = 13,6 Hz, 27H). RMN de ^{19}F (tolueno-d_8): δ -145,2 (m, 2F), -159,6 (t, *J* = 22,6 Hz, 1F), -164,5 (m, 2F). RMN de $^{31}P\{^1H]$ (tolueno-d_8): δ 45,9 (s) frente a H_3PO_4/D_2O a 0 ppm.

Catalizador 1: La sílice SYLOPOL™ 2408 cruda (Grace Davison) se deshidrató ("calcinó") calentando la sílice bajo un flujo de nitrógeno (~0,4 slpm) desde la temperatura ambiente hasta 600 °C durante 8 horas (velocidad de rampa de 1,2 °C/min), manteniendo a 600 °C durante 4 horas, y a continuación enfriando a temperatura ambiente bajo flujo de nitrógeno. A una suspensión de la sílice calcinada (75,35 g; 0,84 mmol de OH/g de sílice) en heptano anhidro (400 ml) se añadió una solución de $AlEt_3$ (TEAL) en hexano (14,28 g de solución al 25 % en peso, 31,3 mmol) gota a gota durante 5 minutos usando un embudo de goteo con agitación mecánica superior (aproximadamente 260 rpm) y la suspensión resultante se agitó durante 30 minutos. A continuación se añadió gota a gota una solución en heptano (15 ml) de butiletilmagnesio (29,02 g de solución al 20 % en peso, 52,5 mmol) mediante un embudo de goteo y la suspensión se agitó durante 2 horas. Una solución de cloruro de *terc*-butilo (9,72 g, 105 mmol) en heptano anhidro (10 ml) se añadió a continuación gota a gota a través de una jeringa a la suspensión durante un período de 7 min y la temperatura de la suspensión aumentó desde 27 hasta 44 °C al final de la adición. Después de agitar durante 2 horas, la suspensión se filtró a través de una frita de vidrio de porosidad media y se lavó con dos porciones de heptano (porciones de 2 x 200 ml). El soporte sólido lavado se volvió a suspender en tolueno (450 ml) con agitación mecánica a aproximadamente 250 rpm y se añadió gota a gota una solución en tolueno de metilaluminoxano (152,68 g de MAO al 10 % en peso; Albemarle) mediante una pipeta durante 5 minutos y la suspensión resultante se agitó durante 1 hora. El (1-($C_6F_5CH_2$)Ind)(*t*-$Bu_3PN)TiCl_2$ sólido (1,76 g; 2,8 mmol) se añadió en porciones durante 5 minutos y la suspensión se agitó durante 2 horas adicionales. A continuación la suspensión se filtró a través de una frita de poro medio y el sólido se lavó con tolueno (200 ml), a continuación pentano (porciones de 2 x 200 ml) y se secó al vacío (a < 53,32 Pa (400 mTorr)). La composición catalítica esperada se muestra en la Tabla 1.

Catalizador 2: A una suspensión en pentano (230 ml) del catalizador descrito en el Ejemplo 1 (49,0 g) se añadió una solución en tolueno de ARMOSTAT™ 1800 (8,367 g de una solución al 15 % en peso en tolueno) durante 2 minutos con agitación a aproximadamente 250 rpm. La suspensión se agitó durante 30 minutos y a continuación se filtró a través de una frita de poro medio y el sólido se lavó con pentano (porciones de 3 x 100 ml) y se secó al vacío (a 53,32 Pa (<400 mTorr)). La composición catalítica esperada se muestra en la Tabla 1.

Catalizador 3: A una suspensión de la sílice SYLOPOL™ 2408 calcinada (39,12 g; 0,84 mmol de OH/g de sílice) en heptano anhidro (200 ml) se añadió una solución de $AlEt_3$ (TEAL) en hexano (7,41 g de solución al 25 % en peso, 16,2 mmol) gota a gota durante 5 minutos usando un embudo de goteo con agitación mecánica superior

(aproximadamente 260 rpm) y la suspensión resultante se agitó durante 30 minutos. A continuación se añadió gota a gota una solución en heptano (15 ml) de butiletilmagnesio (5,80 g de solución al 20 % en peso, 10,5 mmol) mediante un embudo de goteo y la suspensión se agitó durante 2 horas. Una solución de cloruro de *terc*-butilo (1,95 g, 21,1 mmol) en heptano anhidro (10 ml) se añadió a continuación gota a gota a través de una jeringa a la suspensión durante un período de 7 min y la temperatura de la suspensión aumentó desde 27 hasta 33 °C al final de la adición. Después de agitar durante 2 horas, la suspensión se filtró a través de una frita de vidrio de porosidad media y se lavó con dos porciones de heptano (porciones de 2 x 100 ml). El soporte sólido lavado se volvió a suspender en tolueno (225 ml) con agitación mecánica a aproximadamente 250 rpm y se añadió gota a gota una solución en tolueno de metilaluminoxano (76,34 g de MAO al 10 % en peso; Albemarle) mediante una pipeta durante 5 minutos y la suspensión resultante se agitó durante 1 hora. El (1-($C_6F_5CH_2$)Ind)(*t*-Bu_3PN)$TiCl_2$ sólido (0,88 g; 1,4 mmol) se añadió en porciones durante 3 minutos y la suspensión se agitó durante 2 horas adicionales. A continuación la suspensión se filtró a través de una frita de poro medio y el sólido se lavó con tolueno (100 ml), a continuación pentano (porciones de 2 x 100 ml) y se secó al vacío (a < 53,32 Pa (400 mTorr)). La composición catalítica esperada se muestra en la Tabla 1.

Catalizador 4: A una suspensión de la sílice Sylopol™ 2408 calcinada (39,12 g; 0,84 mmol de OH/g de sílice) en pentano anhidro (200 ml) se añadió una solución de $AlEt_3$ (TEAL) en hexano (7,41 g de solución al 25 % en peso, 16,2 mmol) gota a gota durante 5 minutos usando un embudo de goteo con agitación mecánica superior (aproximadamente 260 rpm) y la suspensión resultante se agitó durante 30 minutos. A continuación se añadió gota a gota una solución en heptano de butiletilmagnesio (5,81 g de solución al 20 % en peso; 10,5 mmol) por medio de un embudo de goteo y la suspensión se agitó durante 2 horas. Una solución de cloruro de *terc*-butilo (1,94 g, 21,0 mmol) en heptano anhidro (10 ml) se añadió a continuación gota a gota a través de una jeringa a la suspensión durante un período de 9 min y la temperatura de la suspensión aumentó desde 27 hasta 30 °C al final de la adición. Después de agitar durante 2 horas, la suspensión se filtró a través de una frita de vidrio de porosidad media y se lavó con dos porciones de pentano (porciones de 2 x 100 ml). El soporte sólido lavado se volvió a suspender en pentano (225 ml) con agitación mecánica a aproximadamente 250 rpm y se añadió gota a gota una solución en tolueno de metilaluminoxano (76,34 g de MAO al 10 % en peso; Albemarle) mediante una pipeta durante 5 minutos y la suspensión resultante se agitó durante 1 hora. El (1-($C_6F_5CH_2$)Ind)(*t*-Bu_3PN)$TiCl_2$ sólido (0,88 g; 1,4 mmol) se añadió en porciones durante 3 minutos y la suspensión se agitó durante 2 horas adicionales. A continuación la suspensión se filtró a través de una frita de poro medio y el sólido se lavó con pentano (porciones de 3 x 100 ml), y se secó al vacío (a < 53,32 Pa (400 mTorr)). La composición catalítica esperada se muestra en la Tabla 1. Obsérvese que, respecto al catalizador 3, la secuencia sintética para el catalizador 4 emplea pentano en ciertas etapas de adición y lavado.

Catalizador 5, Comparativo: A una suspensión de sílice calcinada SYLOPOL™ 2408 (399,0 g; 0,84 mmol de OH/g de sílice) en tolueno anhidro (1,5 l) agitada a aproximadamente 250 rpm se añadió una solución de metilaluminoxano (844,6 g de 10 % en peso de MAO; Albemarle) a una velocidad de 35 ml/min usando un embudo de goteo. La suspensión resultante se agitó durante 2 horas. El (1-($C_6F_5CH_2$)Ind)(*t*-Bu_3PN)$TiCl_2$ sólido (8,82 g; 14,0 mmol) se añadió a una velocidad de aproximadamente 0,35 g/min usando un embudo de adición de polvo. La suspensión se agitó durante 2 horas. A continuación se añadió una solución de tolueno (60 ml) de ARMOSTAT™ 1800 (12,57 g) a la suspensión a una velocidad de aproximadamente 10 ml/min y la suspensión se agitó durante 30 minutos. Se detuvo la agitación y el sobrenadante claro (aproximadamente 2 l) se eliminó por decantación y el catalizador soportado se volvió a suspender en tolueno anhidro (700 ml) y se agitó durante 30 minutos. Se detuvo la agitación y se eliminaron por decantación aproximadamente 700 ml de sobrenadante. Se añadió pentano anhidro (750 ml) y se reanudó la agitación durante 30 minutos. Se detuvo la agitación y se eliminaron por decantación aproximadamente 700 ml de sobrenadante. El catalizador sólido se lavó y decantó una vez más de esta manera usando 750 ml de pentano. El sólido se secó al vacío a <53,32 Pa (400 mTorr) a temperatura ambiente. La composición catalítica esperada se muestra en la Tabla 1.

TABLA 1

Composiciones catalíticas										
N.º de catalizador	**Ti (mmol Ti/g cat)**	**Ti (% en peso de Ti)**	**Al de MAO (% en peso)**	**Al de MAO)/Ti (relación molar)**	**Al de TEAL (% en peso)**	**Total Al (% en peso)**	**Total Al/Ti (relación molar)**	**$MgCl_2$ (% en peso)**	**sílice (% en peso de SiO_2)**	**Armostat1800(% en peso)**
1	0,028	0,13 %	7,0 %	94	0,84 %	7,9 %	105	5,0 %	75 %	-
2	0,027	0,13 %	6,9 %	92	0,81 %	7,7 %	102	4,8 %	73 %	2,5
3	0,028	0,13 %	7,0 %	94	0,87 %	7,9 %	106	2,0 %	78 %	-
4	0,028	0,13 %	7,0 %	94	0,87 %	7,9 %	106	2,0 %	78 %	-
5, Comp.	0,028	0,13 %	7,8 %	104	-	7,8 %	104	-	79 %	2,5

Polimerización

Números de ensayos de polimerización 1-5 (copolimerización continua de etileno/1-hexeno): Los experimentos continuos de copolimerización de etileno/1-hexeno en fase gaseosa se llevaron a cabo en un reactor de escala técnica (TSR) de 56,4l en operación continua en fase gaseosa. Las polimerizaciones de etileno se realizaron a 80 °C con una presión de funcionamiento total de 2,06 MPa (300 libras por pulgada cuadrada (psig)). Las composiciones en fase gaseosa para etileno y 1-hexeno se controlaron mediante control de proceso en circuito cerrado a valores de 50,0 y 0,34-0,62 % en moles, respectivamente, para los catalizadores de la invención, y 58,0 y 0,67 % en moles, respectivamente, para el catalizador comparativo. El hidrógeno se dosificó en el reactor en relaciones de alimentación molar en el intervalo de 0,0008-0,0013 con respecto a la alimentación de etileno durante la polimerización. El nitrógeno constituyó el resto de la mezcla en fase gaseosa. La velocidad de producción típica para estas condiciones es de 2,0 a 3,0 kg de polietileno por hora.

El dispositivo dosificador de catalizador utilizado para administrar el catalizador al reactor está equipado con una sonda que mide la carga electrostática transportada por el material sólido que pasa a través de tubo monitorizado que conduce el catalizador al reactor.

Granulación de resinas granulares: 500 ppm de Irganox 1076 y 1000 ppm de Irgafos 168 se mezclaron en seco con la resina granular antes de la granulación. La mezcla de polvo resultante se extruyó en una extrusora de doble tornillo Leistritz con un diámetro de tornillo de 38 mm y una relación L/D de 33/1 bajo atmósfera de nitrógeno para minimizar la degradación del polímero. Las condiciones de granulación de la extrusora se establecieron a una temperatura de fusión de 210 °C, una velocidad de salida de 6,80 a 9,07 kg/h (15 a 20 lb/h), una velocidad de tornillo de 120 rpm y una velocidad de granulación de 30 a 40 rpm. La resina granulada se enfrió y a continuación se recogió para la caracterización de la resina y la evaluación de la película.

Los resultados de la polimerización continua y las condiciones se muestran en la Tabla 2. Las propiedades del polímero se muestran en la Tabla 3. Las polimerizaciones inventivas son los ensayos de polimerización 1, 2, 3 y 4 que emplean los catalizadores 1, 2, 3 y 4 respectivamente para fabricar los copolímeros de etileno 1-4 respectivamente. El ensayo de polimerización comparativo 5 empleó el catalizador comparativo 5 para preparar el copolímero de etileno 5, el cual es comparativo. Para propósitos de comparación adicionales, un polímero que se cree que es una resina representativa de ENABLE™ 20-05 (que está disponible comercialmente en ExxonMobil) se ha incluido en la Tabla 3 como polímero de etileno 6, el cual es comparativo.

TABLA 2

Copolimerización de etileno/1-hexeno en un reactor continuo[1]										
N.º ensayo de polimerización	**Temp. reactor (°C)**	**Presión parcial de C2 (psig)**	**C2 (% por GC)**	**iC5 (% por GC)**	**Relación molar C6/C2**	**Relación molar H2/C2**	**Veloc. prod (kg polímero/h)**	**Productividad[2] (g polímero/g cat)**	**Densidad aparente (lb/ft^3)**	**Tamaño medio de partícula (nm)**
1	80	157	50	11,4	0,0167	0,00102	2,3	2680	32	0,538
2	80	157	50	11,5	0,0167	0,00102	2,3	2870	28	0,624
3	80	157	50	10,9	0,0168	0,00081	2,4	2300	29	0,563
4	80	157	50	10,8	0,0167	0,00096	2,5	2870	25	0,572
5, comp.	80	181	58	10,8	0,0232	0,00130	2,4	2060	22	0,565

Nota 1: C6 = 1-hexeno; C2 = etileno; iC5 = isopentano; H2 = hidrógeno; GC = cromatografía de gases
Nota 2: "Productividad" es un promedio de las productividades del catalizador calculadas a partir de Ti, Al y Si residuales en los polímeros según lo determinado por el análisis de activación de neutrones.

ES 2 815 532 T3

TABLA 3

Propiedades del polímero						
N.º ensayo de polimerización	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**NA**
Copolímero de etileno	1	2	3	4	5, Comp.	6, Comp.
densidad (g/cc)	0,9212	0,9218	0,9219	0,9215	0,9212	0,9203
MI, I_2 (g/10 min)	0,58	0,47	0,50	0,69	0,45	0,47
MFR, I_{21}/I_2	33,8	36,1	31,5	30,0	43,3	41,2
I_{10}/I_2	9,7	9,9	8,9	8,7	10,4	10,8
Perfil de TREF	bimodal T (baja)=84,3 ° C T(alta) =92,6 °C	bimodal T (baja)=81,7 °C T(alta) =93,0 °C	bimodal T (baja)=83,6 ° C T(alta) =92,9 °C	bimodal T (baja)=83,3 ° C T(alta) =93,1 °C	multimodal T(baja) =72,7 °C T(alta) =93,3 °C	pico único a T=81,5 °C
T(alta)-T(baja) °C	8,3	11,3	9,3	9,8	20,6	NA
% en peso a 90-105 °C	10,0	11,5	17,6	13,1	9,9	0,6
T(75)-T(25) (°C)	11,7	8,6	13,0	11,6	14,5	4,8
$CDBI_{50}$ (% en peso)	64,5	69,7	58,2	63,0	65,6	86,8
Perfil de comonómeros GPC-FTIR	Ligeramente invertido	invertido	invertido	invertido	Muy invertido	aprox. plano
Temp fusión DSC (°C)	112,1, 119,0	111,0, 119,6	112,5, 121,0	112,2, 120,3	105,3, 120,8	111,7
% de cristalinidad	48,5	49,3	48,0	48,4	46,2	43,8
parámetro *a* de CY	0,11	0,14	0,18	0,16	0,22	0,0616
M_n	36200	27800	41000	35000	21308	31400
Mw	111300	117100	127000	113800	126824	96000
Mz	246400	280100	308400	262800	367180	193000
M_w/M_n	3,07	4,21	3,10	3,26	5,95	3,05
M_z/M_w	2,21	2,39	2,43	2,31	2,9	2,0
Contenido de C_6 (% en peso)	6,0	5,8	6,0	6,0	7,1	6,5
SCB/1000 C	10,3	10,1	10,5	10,5	12,3	11,3
extraíbles en hexano (% en peso)	0,47	0,44	0,37	0,44	0,79	0,39
resistencia a la fusión (cN)	5,7	6,3	7,2	5,2	6,7	5,93
ángulo de fase cruzada VGP (δ^{XO})	58,8	58,2	63,2	63,9	60,5	54,3
SCB/1000C con un MW de 200.000 - SCB/1000C con un PM de 50.000	0,3	2,3	2,3	2,4	6,9	0,2 (o < 0)
Índice de adelgazamiento por cizalladura (SHI)	0,04	0,08	0,25	0,21	0,15	< 0,01

Las Tablas 1 y 2, muestran que los catalizadores 1-4 (que implican la inmovilización de un catalizador de fosfinimina en un soporte pasivado) tienen productividades que son más altas que el catalizador 5 (que es comparativo e implica la inmovilización de un catalizador de fosfinimina en un soporte no pasivado) incluso cuando se empleó una cantidad menor de cocatalizador de metilaluminoxano (MAO) para los catalizadores 1-4. Lo mismo también se aplica a pesar de los ensayos de polimerización 1-4 que operan en presencia de una presión parcial de etileno menor que la presión de polimerización 5.

Una comparación de los ensayos de polimerización 1 y 2, en los cuales los catalizadores utilizados están sobre un soporte pasivado, muestra datos de polimerización que son esencialmente los mismos cuando se incluye o no se incluye un modificador del catalizador ARMOSTAT™ 1800 en el catalizador de polimerización (véase las Tablas 1 y 2). Los polímeros también son similares, excepto que cuando ARMOSTAT™ 1800 está presente en el catalizador de polimerización, el índice de polidispersidad, M_w/M_n así como el MFR (I_{21}/I_2) aumentan (véase la Tabla 3).

Los datos de la Tabla 2 muestran que los catalizadores 1-4 tienen una respuesta de comonómero incrementada en comparación con el catalizador comparativo 5 a una temperatura de 80 °C. Es decir, cuando se usan los catalizadores 1-4, la cantidad de 1-hexeno requerida para alcanzar una cierta densidad (p. ej. 0,922 g/cc) es menor respecto a la cantidad requerida cuando se usa el catalizador comparativo 5: los ensayos de polimerización comparativos números 1-4 que requieren una relación molar C6/C2 de 0,0167 o 0,0168 n.º 5 que requiere una relación molar C6/C2 de 0,0232 respectivamente. Una disminución en la cantidad de comonómero que se alimenta a un reactor para generar un polímero con una densidad dada puede ser ventajosa desde un punto de vista económico.

También es significativo que la densidad aparente del polímero fabricado con catalizadores formulados con un soporte pasivado sea mayor que la densidad aparente del polímero fabricado con catalizadores formulados con un soporte no tratado (véase la Tabla 2). Compárese la densidad aparente del polímero obtenido en los ensayos de polimerización números 1 a 4 (usando los catalizadores 1-4, respectivamente) que proporcionan densidades aparentes de polímero de 400,25 a 512,6 kg/m^3 (25 a 32 lb/ft^3) con la densidad aparente del polímero obtenido en el ensayo de polimerización n.º 5 (usando el catalizador comparativo 5), que es de 352,4 kg/m^3 (22,0 lb/ft^3). Un aumento en la densidad aparente del polímero que se está formando puede permitir un aumento en la velocidad de producción de polímero por unidad de volumen del reactor y mejora la capacidad de almacenamiento del polímero.

Todos los copolímeros de etileno se producen en condiciones de polimerización similares. Un experto en la materia reconocerá a partir de los datos proporcionados en la Tabla 3, que los copolímeros de etileno/1-hexeno obtenidos usando un catalizador de sitio único de fosfinimina inmovilizado en un soporte pasivado tienen distribuciones de comonómero algo más uniformes respecto a un copolímero de etileno/1-hexeno obtenido usando un catalizador de fosfinimina inmovilizado en un soporte tradicional (es decir, no pasivado). Esto se refleja en los valores de $CDBI_{50}$ similares o ligeramente superiores pero también en los datos de GPC-FTIR que muestran que el perfil de incorporación de comonómero es más plano para catalizadores en un soporte pasivado. Los valores para SCB/1000C con un MW de 200.000 - SCB con un MW de 50.000 también se reducen cuando el catalizador de fosfinimina se inmoviliza en un soporte pasivado respecto a cuando se usa un soporte no tratado: comparar los polímeros 1-4 que tienen un valor desde 0,3 hasta 2,4 con el polímero comp. 5 que tiene un valor de 6,9.

Además, y en referencia a la Tabla 3, todos los copolímeros fabricados con catalizadores 1-4 muestran distribuciones de peso molecular más estrechas (p. ej. intervalo M_w/M_n de 3,07 a 4,21) respecto al catalizador comparativo 5 que tiene un M_w/M_n de 5,95. Esto es especialmente cierto cuando los copolímeros de etileno se fabrican usando un catalizador en un soporte pasivado pero no se tratan con Armostat-1800: véanse los copolímeros de etileno 1,3 y 4 los cuales tienen unos valores de M_w/M_n de 3,07, 3,10 y 3,26 respectivamente. Estas composiciones más estrechas también surgen de los datos de la relación de índice de fluidez (MFR), I_{21}/I_2 que es más pequeña (p. ej. en el intervalo de 30 a 36) para los catalizadores 1-4, y mayor (p. ej. 43) para el catalizador comparativo 5. El parámetro a de CY más pequeño observado para los productos fabricados con los catalizadores 1-4 (p. ej. en el intervalo de 0,11 a 0,18), en comparación con el producto fabricado con el catalizador 5 (p. ej., 0,22), también es indicativo de un mejor comportamiento de la reología de fusión. Es decir, cuanto más bajo es el parámetro a de CY, mejor es en general el comportamiento de adelgazamiento por cizalladura del copolímero.

Como se muestra en la Tabla 3, los polímeros fabricados usando los catalizadores 1-4 muestran todos unos valores de extraíbles en hexano más bajos (que varían de 0,37 a 0,47) que el polímero fabricado con el catalizador comparativo 5, lo cual puede mejorar las propiedades organolépticas y otras propiedades.

Cada uno de los copolímeros de etileno 1-4 tiene una distribución de peso molecular unimodal como se muestra en la Figura 1.

Cada uno de los copolímeros de etileno 2, 3, 4 y el copolímero de etileno 5 comparativo tiene un perfil de distribución de comonómero invertido como se muestra en las Figuras 2B, 2C, 2D y 2E, respectivamente. Curiosamente, el copolímero de etileno 1 está muy ligeramente invertido, como se muestra en la Figura 2A. El copolímero de etileno comparativo 5 tiene una incorporación de comonómero mucho más invertida que los copolímeros de etileno fabricados usando un catalizador de polimerización que emplea un soporte pasivado: Compárese la Figura 2E con las Figuras 2A-2D.

Cada uno de los copolímeros de etileno 1-4 tiene un perfil de TREF bimodal como se muestra en la Figura 3. También es evidente el hecho de que la intensidad máxima de elución a T (baja), el menor de los dos picos de elución, es mayor en intensidad que la intensidad con T(alta), el mayor de los dos picos de elución. Por el contrario, el perfil TREF para el copolímero de etileno comparativo 5 es más amplio y más multimodal que estrictamente bimodal.

Un análisis de van Gurp-Palmen (VGP) es un medio para estudiar la arquitectura de un polímero (p. ej. distribución de peso molecular, linealidad, etc.) como se refleja en la morfología del polímero fundido. Una curva VGP es simplemente una gráfica del ángulo de fase (δ) frente al módulo del complejo (G*), donde los dos parámetros reológicos se obtienen usando la prueba de barrido de frecuencia en el análisis dinamomecánico (DMA). Un desplazamiento de una curva VGP desde una curva de línea de base o una disminución en los ángulos de fase en el rango medio del módulo del complejo puede indicar cambios en la morfología del polímero fundido.

Una gráfica VGP permite la determinación del parámetro de reología cruzada que se define como el punto de intersección obtenido entre el ángulo de fase (δ) frente a la gráfica del módulo complejo (G*) y un ángulo de fase (δ) frente a la gráfica de la viscosidad compleja (η*). Basado en una teoría de viscoelasticidad lineal, el parámetro de reología cruzada de VGP o "ángulo de fase cruzada" (δ^{XO}) se produce a una frecuencia (ω) que es igual a la unidad. Es el ángulo de fase en el que el G* y la η* son numéricamente equivalentes. Por lo tanto, el parámetro de reología cruzada de VGP se puede determinar en una sola prueba de DMA.

Las gráficas cruzadas VGP para los copolímeros de etileno 1 y 2 se incluyen en la Figura 4. Las gráficas cruzadas VGP para el copolímero de etileno 3 y 4 se incluyen en la Figura 5. Las gráficas cruzadas VGP para el copolímero de etileno comparativo 5, se muestran en la Figura 6.

Los puntos de cruce VGP dependen de la arquitectura del copolímero. Generalmente, para las resinas que son más fáciles de procesar, como los copolímeros de etileno 1-4 (pero especialmente 1 y 2), así como el copolímero de etileno comparativo 5, el ángulo de fase VGP en el que se produce el cruce definido como δ^{XO} es menor que para las resinas que son más difíciles de procesar. Véase por ejemplo las curvas VGP para una resina de polietileno Exceed™ 1018, que se incluye como copolímero de etileno comparativo 7 en la Figura 6. Para la resina Exceed el ángulo de fase cruzada δ^{XO} es mayor de 80, mientras que para los copolímeros de etileno 1-4, el ángulo de fase cruzada (δ^{XO}) entra dentro del intervalo desde aproximadamente 58 hasta aproximadamente 64. Para las resinas que son más fáciles de procesar, la forma de las curvas de ángulo de fase-viscosidad del complejo de ángulo y la forma de las curvas ángulo de fase-módulo del complejo, se desvían un poco y se parecen más a imágenes especulares entre sí (véanse las Figuras 4 y 5) en relación con las curvas obtenidas para resinas que son más difíciles de procesar (véanse nuevamente las curvas para EXCEED™ 1018, copolímero de etileno comparativo 7, el cual se incluye en la Figura 6).

Curiosamente, y en referencia a las Figuras 4 y 5, los copolímeros de etileno fabricados usando un soporte pasivado que tiene 5 % en peso de $MgCl_2$ tienen curvas aún más desviadas e incluso ángulos de fase cruzados más bajos, que los copolímeros de etileno fabricados usando un catalizador en un soporte pasivado que tiene un 2 % en peso de $MgCl_2$. Compárese las curvas de los copolímeros de etileno 1 y 2 que tienen ángulos de fase cruzada de 58,8 y 58,2 respectivamente, con las curvas de los copolímeros de etileno 3 y 4 que tienen ángulos de fase cruzada de 63,2 y 63,9 respectivamente. Esto muestra que la cantidad de $MgCl_2$ presente en el soporte pasivado puede influir en el comportamiento reológico y de procesamiento de los copolímeros de etileno resultantes.

A efectos de la película de soplado, se preparó un copolímero de etileno adicional, "copolímero de etileno 1*" de forma análoga al copolímero de etileno 1 usando el mismo catalizador, y se sopló en una película de 0,025 mm (1 mil). Otros copolímeros de etileno comparativos, los copolímeros de etileno 5* y 6*, que son similares a los copolímeros de etileno comparativos 5 y 6 respectivamente, también se soplaron en películas de 0,025 mm (1 mil) con fines comparativos. Se proporcionan los datos de la película (junto con datos de polímeros limitados) para el copolímero de etileno 1* y los copolímeros de etileno comparativos 5* y 6* en la Tabla 4.

TABLA 4

Propiedades del polímero y de la película			
Copolímero de etileno	**1***	**5*, Comp.**	**6*, Comp.**
Densidad (g/cm^3)	0,9212	0,9224	0,9198
Índice de fusión (g/10 min)	0,58	0,56	0,52
Relación de índice de fluidez, I_{21}/I_2	35,5	43,0	39,6
Polidispersidad (Mw/Mn)	3,84	5,94	2,74
Perfil de GPC-FTIR	invertido	muy invertido	plano
$CDBI_{50}$ (% en peso)	65,0	65,1	88,0

(continuación)

Propiedades del polímero y de la película			
Copolímero de etileno	**1***	**5*, Comp.**	**6*, Comp.**
Impacto de dardo (g/mil)	215	610	212
Carga Máx Dynatup (lb)	5,14	5,7	5,22
Energía total Dynatup (ft-lb)	0,34	0,55	0,33
Energía a máx. carga Dynatup (ft-lb)	0,33	0,48	0,32
Punción TEF & Lube (J/mm)	55	59	62
Punción de película a la rotura ASTM			
Fuerza máxima (lb)	9,1	7,7	8,3
Elongación (in.)	2,9	2,5	2,9
Energía total (J/mm)	70	55	65
Rasgado MD (g/mil)	78	73	108
Rasgado TD (g/mil)	443	412	416
Módulo secante MD al 1 % (MPa)	213	220	184
Módulo secante TD al 1 % (MPa)	244	273	205
Resistencia a la tracción MD (MPa)	50,8	42,4	43,4
Resistencia a la tracción TD (MPa)	45,9	45,7	39,7
Alargamiento de rotura MD (%)	535	506	490
Alargamiento de rotura TD (%)	698	706	679
Límite elástico MD (MPa)	11,4	10,9	10,2
Límite elástico TD (MPa)	11,5	11,9	10,5
Alargamiento elástico MD (%)	14	13	14
Alargamiento elástico TD (%)	15	14	17
Turbidez (%)	10,2	17,4	9,5
Brillo a 45°	46	30	46
Temperatura de inicio del sellado (°C)	112/115	116/118	111 / 113
Fuerza máxima (N)	31,1	31,0	31,9
Temperatura a la fuerza máxima (°C)	160	160	140
Parámetros del procesamiento de la película:			
Temp fusión (°F)	433	432	435
Presión de la extrusora (psi)	4040-4085	3715-3750	3875-3910
Corriente (amp)	38	37	40
Voltaje (V)	206	207	190
Rendimiento espec (lb/h/rpm)	2,27	2,44	2,50
Potencia específica (lb/h/amp)	2,63	2,70	2,50
Energía específica (w/lb/h)	78,3	76,6	76,0
Aditivo PPA (ppm)	1500	1500	250 ppm de fluoroelastómero

Como se puede observar en la Tabla 4, cuando se sopla en una película el copolímero de etileno 1* (preparado a partir de un catalizador de fosfinimina inmovilizado en un soporte pasivado) tiene mejores propiedades de punción de película (fuerza, alargamiento y energía máximas) respecto a la película fabricada con el copolímero de etileno comparativo 5* (preparado a partir de un catalizador de fosfinimina en un soporte no pasivado). El copolímero de etileno 1* también proporciona una película que tiene propiedades de punción de película ligeramente mejores o comparables en comparación con la película fabricada con el copolímero 6*, un Enable™ de calidad 20-05.

El copolímero de etileno 1* proporciona películas mejoradas en comparación con el copolímero de etileno 6* con respecto al módulo, resistencia a la tracción y alargamiento tanto en la dirección de la máquina (MD) como en la dirección transversal (TD). El copolímero de etileno 1* también muestra propiedades de tracción MD mejores que el copolímero de etileno 5*. Además, Además, la película fabricada con copolímero de etileno 1* tiene propiedades ópticas mejoradas con respecto a la película fabricada con copolímero de etileno 5*. Por ejemplo, el valor de turbidez es del 10,2 % frente al 17,4 % y el brillo a un valor de 45° es de 46 frente a 30.

Aplicabilidad industrial

Los catalizadores de polimerización de sitio único soportados se emplean para fabricar materiales de poliolefinas comercialmente relevantes que encuentran uso en numerosas aplicaciones, tales como, por ejemplo, en aplicaciones de envasado de película. La presente invención proporciona un proceso de polimerización de olefinas que emplea un catalizador de polimerización de sitio único inmovilizado sobre un soporte pasivado. También se proporcionan productos y películas de polimerización. El soporte pasivado se forma agregando un compuesto de organoaluminio, y a continuación cloruro de magnesio a, por ejemplo, sílice, un material ampliamente utilizado como soporte para catalizadores de polimerización de olefinas en procesos de polimerización a escala industrial.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso de polimerización de olefinas para producir un copolímero de etileno, comprendiendo el proceso poner en contacto etileno y al menos una alfa olefina que tiene de 3-8 átomos de carbono con un catalizador de polimerización en un reactor de fase gaseosa; en donde el copolímero de etileno tiene una densidad desde 0,916 g/cm^3 hasta 0,936 g/cm^3, un índice de fusión (I_2) desde 0,1 g/10 min hasta 2,0 g/10 min, una relación de índice de fluidez (I_{21}/I_2) superior a 22 pero inferior a 42, una distribución de peso molecular (M_w/M_n) desde 2,3 hasta 5,0, un perfil de distribución de comonómeros inverso según se determinó por GPC-FTIR, y un índice de amplitud de la distribución de la composición $CDBI_{50}$ desde el 45 % en peso hasta el 80 % en peso según se determinó por TREF; el catalizador de polimerización comprende un catalizador de fosfinimina, un soporte pasivado y un cocatalizador; y el soporte pasivado comprende sílice la cual ha sido tratada con i) un compuesto de organoaluminio y ii) cloruro de magnesio;
en donde el cloruro de magnesio es generado por adición de un compuesto de diorganomagnesio y una fuente de cloruro a la sílice tratada con organoaluminio, siempre que la fuente de cloruro no sea un cloruro de metal de transición; y en donde el catalizador de fosfinimina tiene la fórmula:
(1-R¥-Indenil)((t-Bu)$_3$P=N)TiX$_2$, donde R¥ es un grupo alquilo, un grupo arilo o un grupo bencilo y en donde cada uno del grupo alquilo, el grupo arilo, y el grupo bencilo está no sustituido o está sustituido con al menos un átomo de flúor; y X es un ligando activable.

2. El proceso de la reivindicación 1 en donde el copolímero de etileno tiene un $CDBI_{50}$ desde el 50 % hasta el 75 % en peso.

3. El proceso de la reivindicación 1 en donde el copolímero de etileno tiene una distribución de peso molecular (M_w/M_n) desde 2,6 hasta 4,6.

4. El proceso de la reivindicación 1 en donde el copolímero de etileno tiene una relación de índice de fluidez (I_{21}/I_2) desde 24 hasta 40.

5. El proceso de la reivindicación 1 en donde el copolímero de etileno tiene un perfil de TREF bimodal.

6. El proceso de la reivindicación 1 en donde el copolímero de etileno tiene una distribución de peso molecular promedio z (M_z/M_w) desde 1,75 hasta 3.0.

7. El proceso de la reivindicación 1 en donde la alfa-olefina es 1-hexeno.

8. El proceso de la reivindicación 1 en donde el copolímero de etileno tiene un perfil de TREF bimodal que comprende dos máximos de intensidad que se producen a temperaturas de elución T(baja) y T(alta); en donde T(baja) se produce desde 75 °C hasta 90 °C y T(alta) se produce desde 90 °C hasta 98 °C, siempre que T(baja) sea inferior a T(alta).

9. El proceso de la reivindicación 1 en donde el copolímero de etileno tiene un perfil de TREF bimodal definido por dos máximos de intensidad de elución que se producen a temperaturas de elución T(baja) y T(alta); en donde T(baja) se produce desde 75 °C hasta 89 °C, T(alta) se produce desde 90 °C hasta 98 °C, y en donde T(alta)-T(baja) es desde 3 °C hasta 15 °C.

10. El proceso de la reivindicación 1 en donde el copolímero de etileno tiene una densidad aparente de 416,4 kg/m^3 (26 lb/ft^3) o mayor.

11. El proceso de la reivindicación 1 en donde el soporte pasivado se prepara en un disolvente o diluyente de hidrocarburo no polar.

12. El proceso de la reivindicación 1 en donde el sistema de catalizador de la polimerización además comprende un modificador del catalizador.

13. El proceso de la reivindicación 1 en donde el catalizador de fosfinimina tiene la fórmula: (1-R¥-Indenil)((t-Bu)$_3$P=N)TiX$_2$, donde R¥ es un grupo bencilo sustituido con al menos un átomo de flúor; y X es un ligando activable.

14. El proceso de la reivindicación 13 en donde el catalizador de fosfinimina tiene la fórmula: (1-$C_6F_5CH_2$-Indenil)((t-Bu)$_3$P=N)TiX$_2$, donde X es un ligando activable.

FIGURA 1

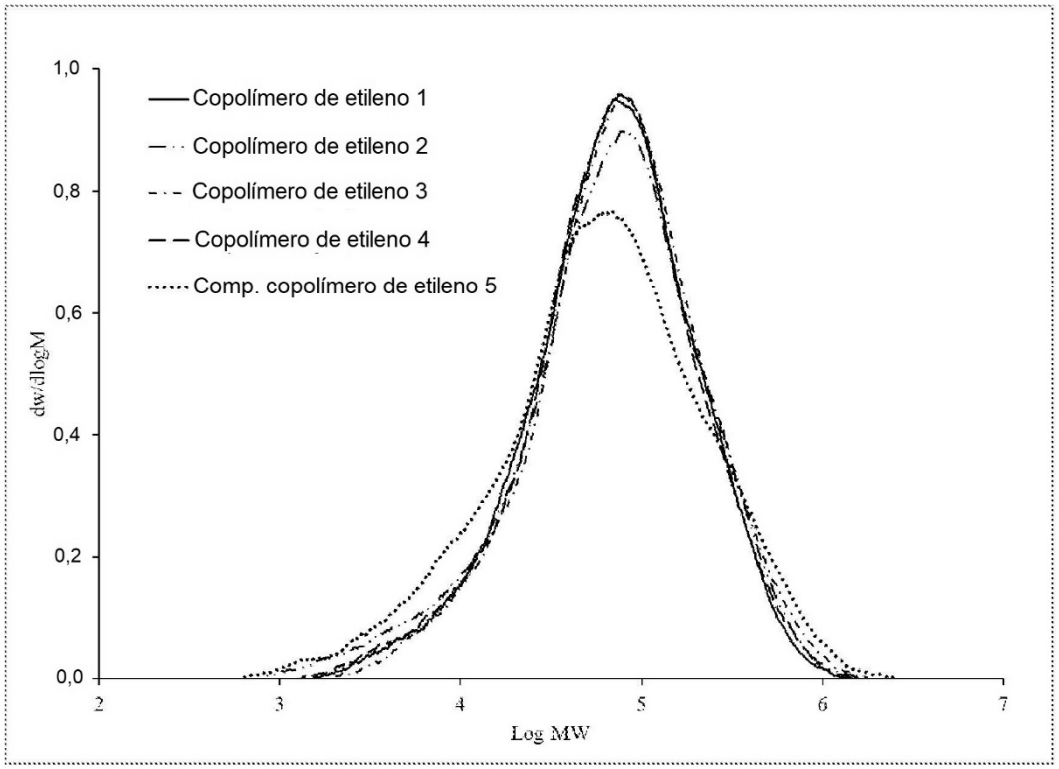

Copolímero de etileno 1
Copolímero de etileno 2
Copolímero de etileno 3
Copolímero de etileno 4
Comp. copolímero de etileno 5
dw/dlogM
Log MW
1,0
0,8
0,6
0,4
0,2
0,0
2
3
4
5
6
7

FIGURA 2A

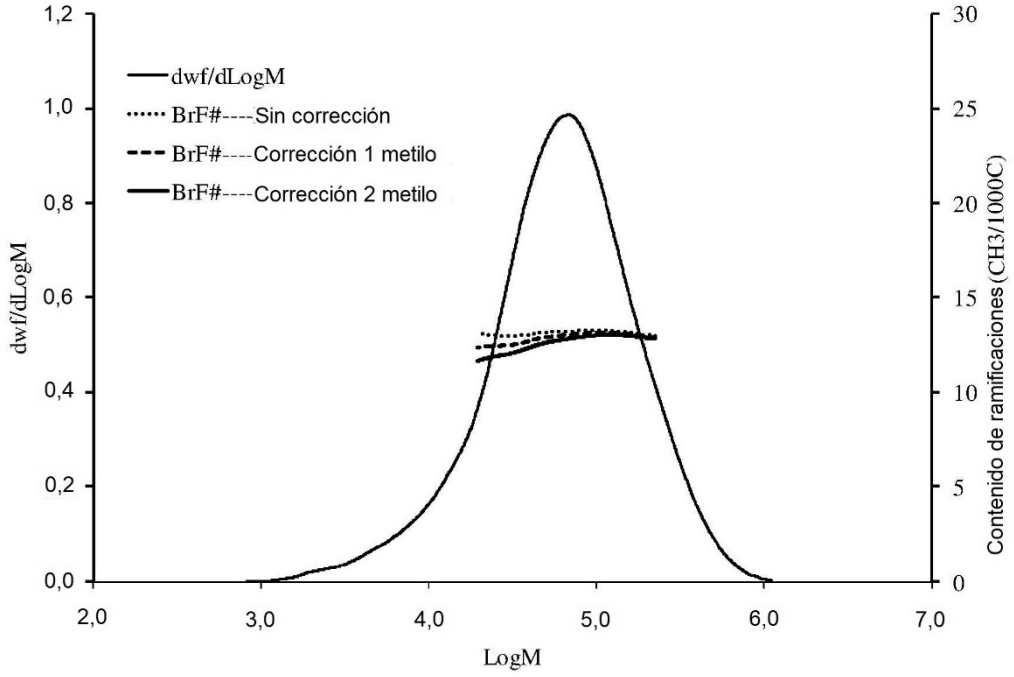

dwf/dLogM
BrF#----Sin corrección
BrF#----Corrección 1 metilo
BrF#----Corrección 2 metilo
dwf/dLogM
Contenido de ramificaciones (CH3/1000C)
LogM
1,2
1,0
0,8
0,6
0,4
0,2
0,0
30
25
20
15
10
5
0
2,0
3,0
4,0
5,0
6,0
7,0

FIGURA 2B

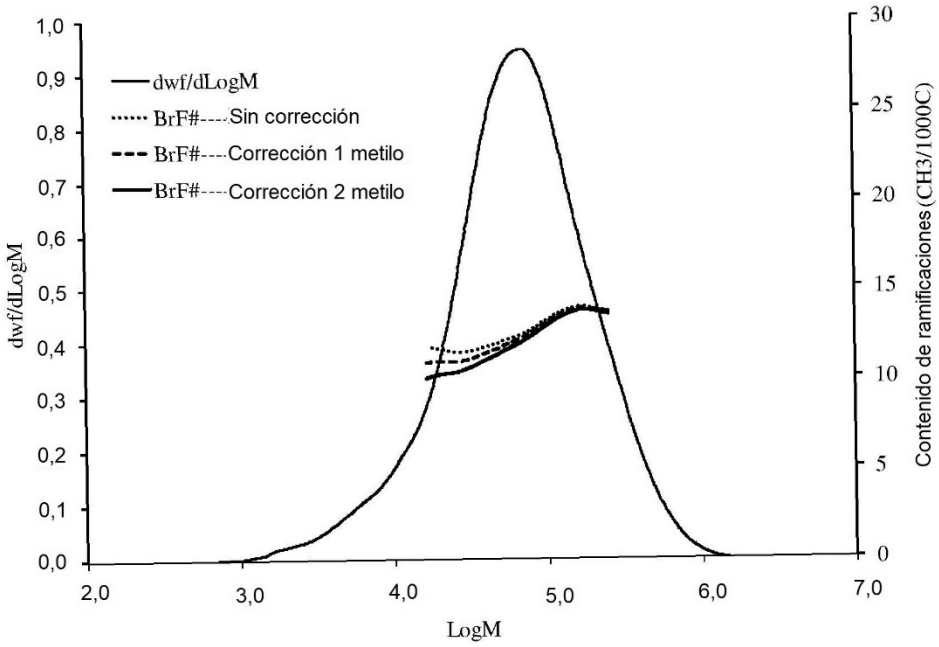

dwf/dLogM
BrF#----Sin corrección
BrF#----Corrección 1 metilo
BrF#----Corrección 2 metilo
dwf/dLogM
Contenido de ramificaciones (CH3/1000C)
LogM
1,0
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
0,0
30
25
20
15
10
5
0
2,0
3,0
4,0
5,0
6,0
7,0

FIGURA 2C

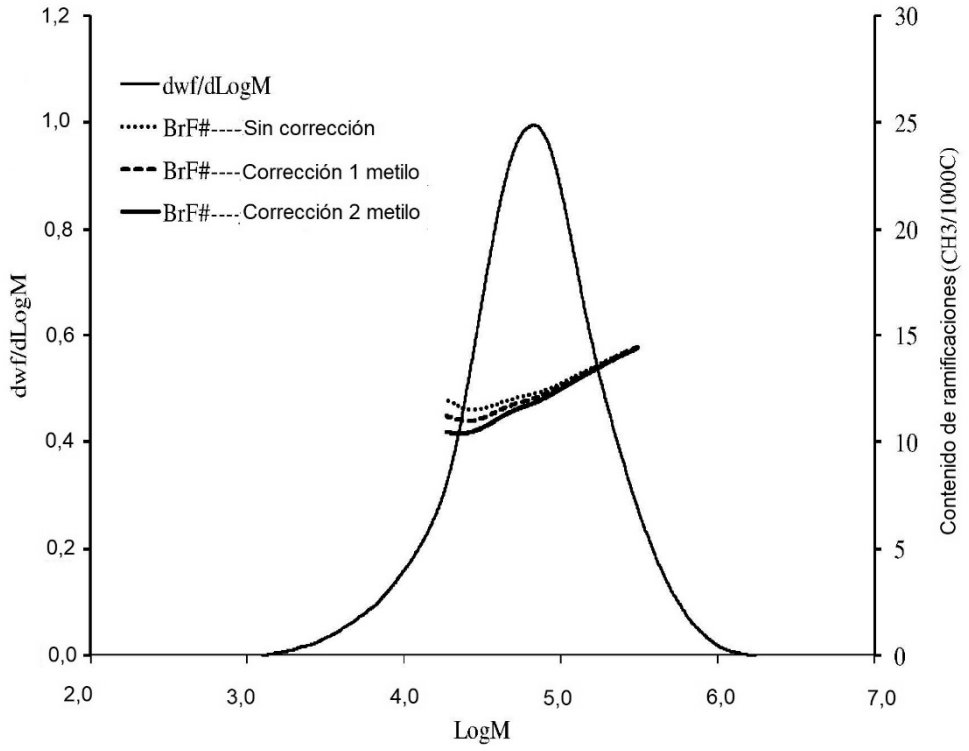

dwf/dLogM
BrF#----Sin corrección
BrF#----Corrección 1 metilo
BrF#----Corrección 2 metilo
dwf/dLogM
Contenido de ramificaciones (CH3/1000C)
LogM
1,2
1,0
0,8
0,6
0,4
0,2
0,0
30
25
20
15
10
5
0
2,0
3,0
4,0
5,0
6,0
7,0

FIGURA 2D

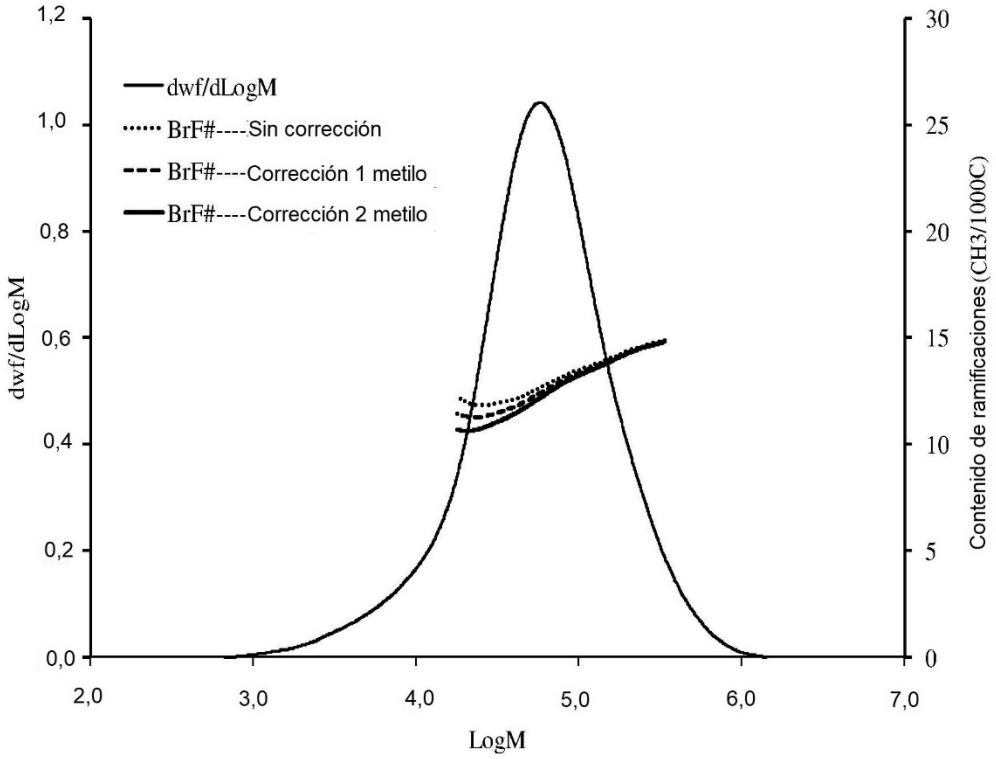

dwf/dLogM
BrF#----Sin corrección
BrF#----Corrección 1 metilo
BrF#----Corrección 2 metilo
dwf/dLogM
Contenido de ramificaciones (CH3/1000C)
LogM
1,2
1,0
0,8
0,6
0,4
0,2
0,0
30
25
20
15
10
5
0
2,0
3,0
4,0
5,0
6,0
7,0

FIGURA 2E

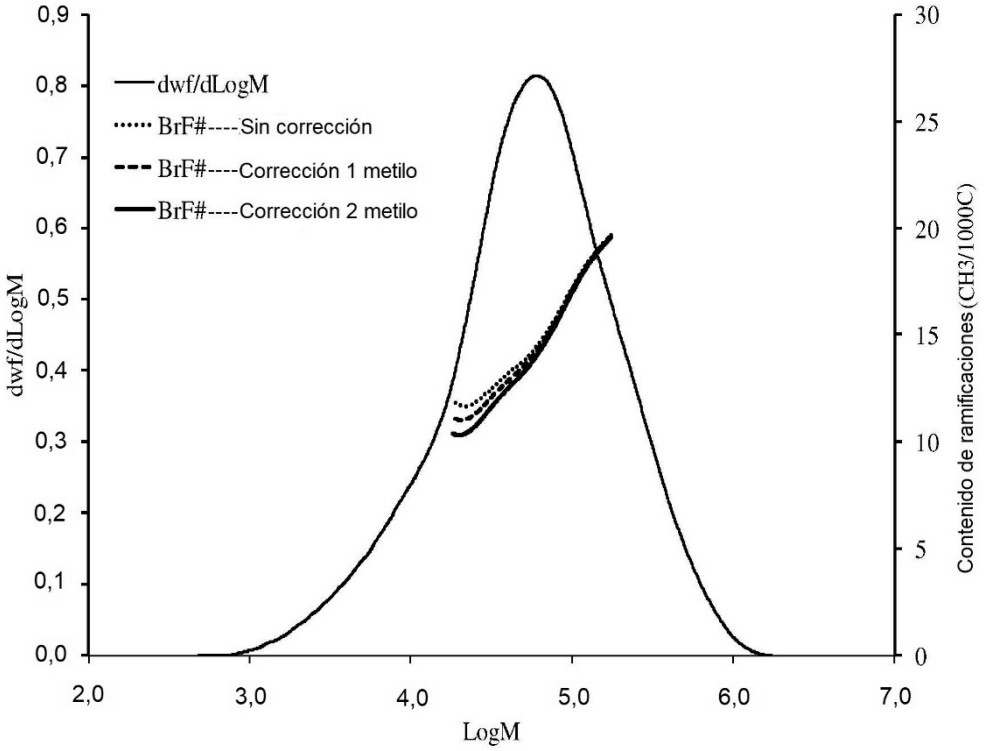

dwf/dLogM
BrF#----Sin corrección
BrF#----Corrección 1 metilo
BrF#----Corrección 2 metilo
dwf/dLogM
Contenido de ramificaciones (CH3/1000C)
LogM
0,0
0,1
0,2
0,3
0,4
0,5
0,6
0,7
0,8
0,9
0
5
10
15
20
25
30
2,0
3,0
4,0
5,0
6,0
7,0

FIGURA 3

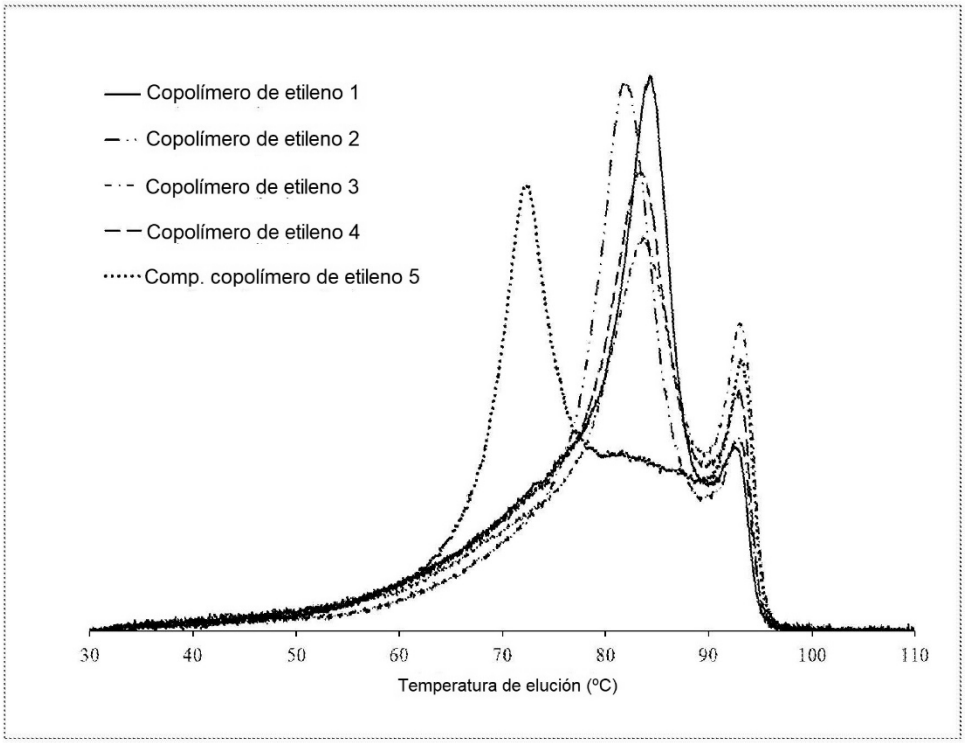

Copolímero de etileno 1
Copolímero de etileno 2
Copolímero de etileno 3
Copolímero de etileno 4
Comp. copolímero de etileno 5
30
40
50
60
70
80
90
100
110
Temperatura de elución (ºC)

FIGURA 4

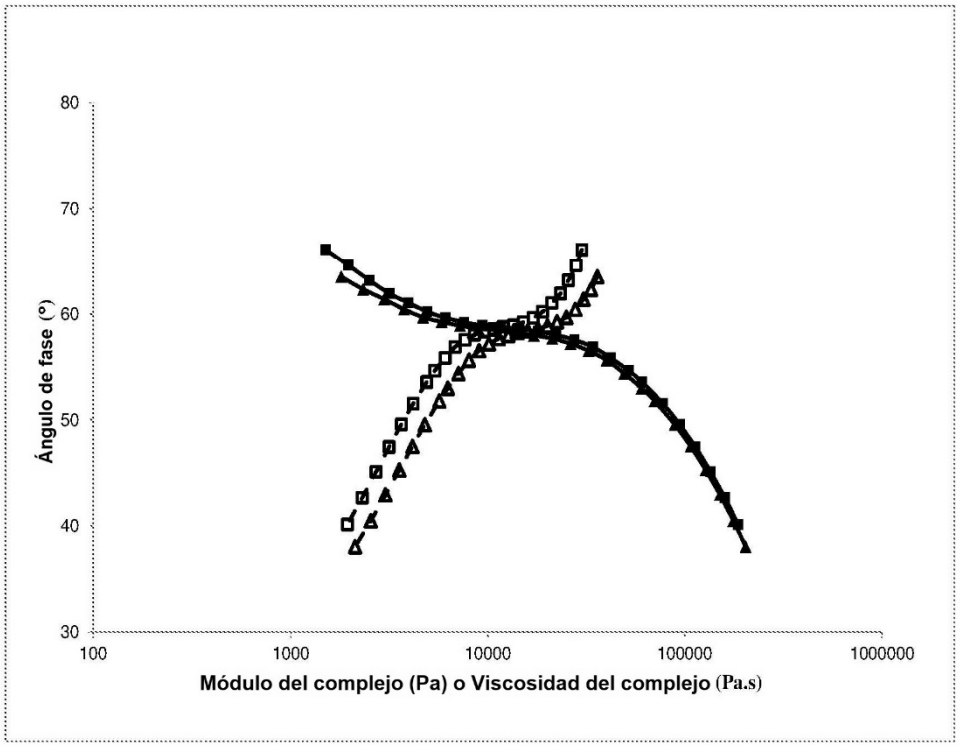

80
70
60
50
40
30
Ángulo de fase (°)
100
1000
10000
100000
1000000
Módulo del complejo (Pa) o Viscosidad del complejo (Pa.s)

FIGURA 5

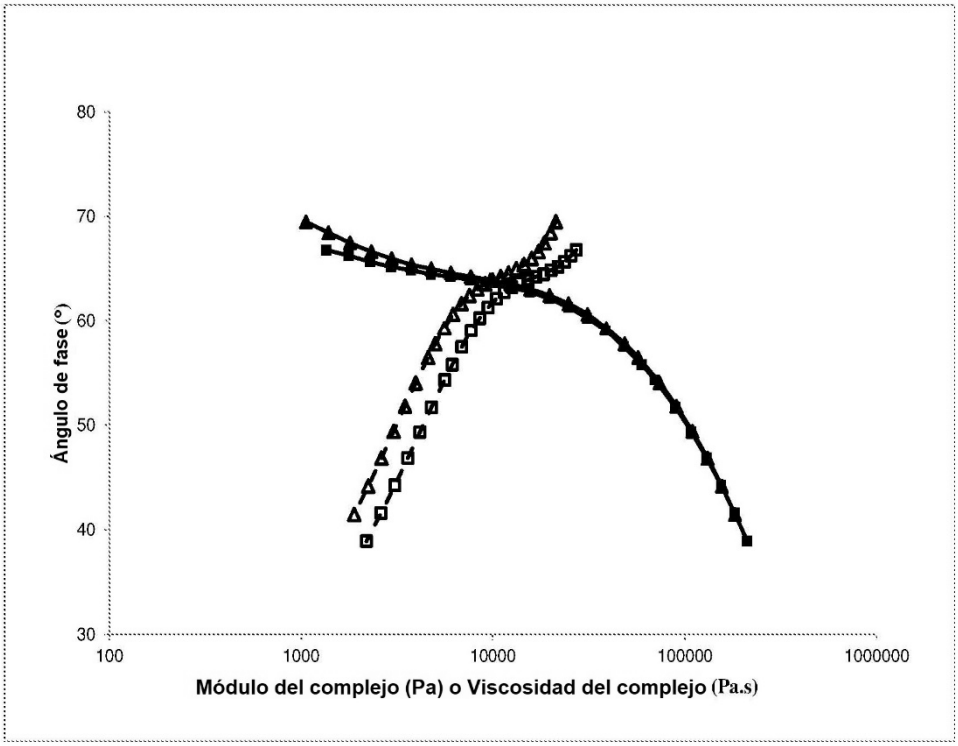

80
70
60
50
40
30
Ángulo de fase (°)
100
1000
10000
100000
1000000
Módulo del complejo (Pa) o Viscosidad del complejo (Pa.s)

FIGURA 6

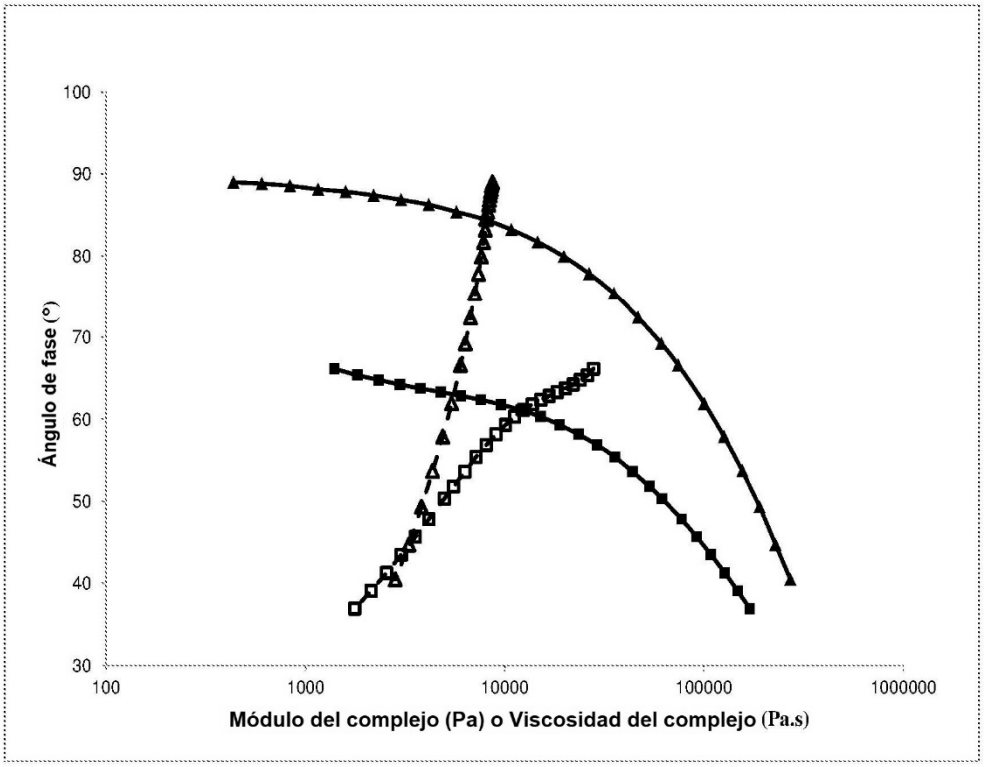
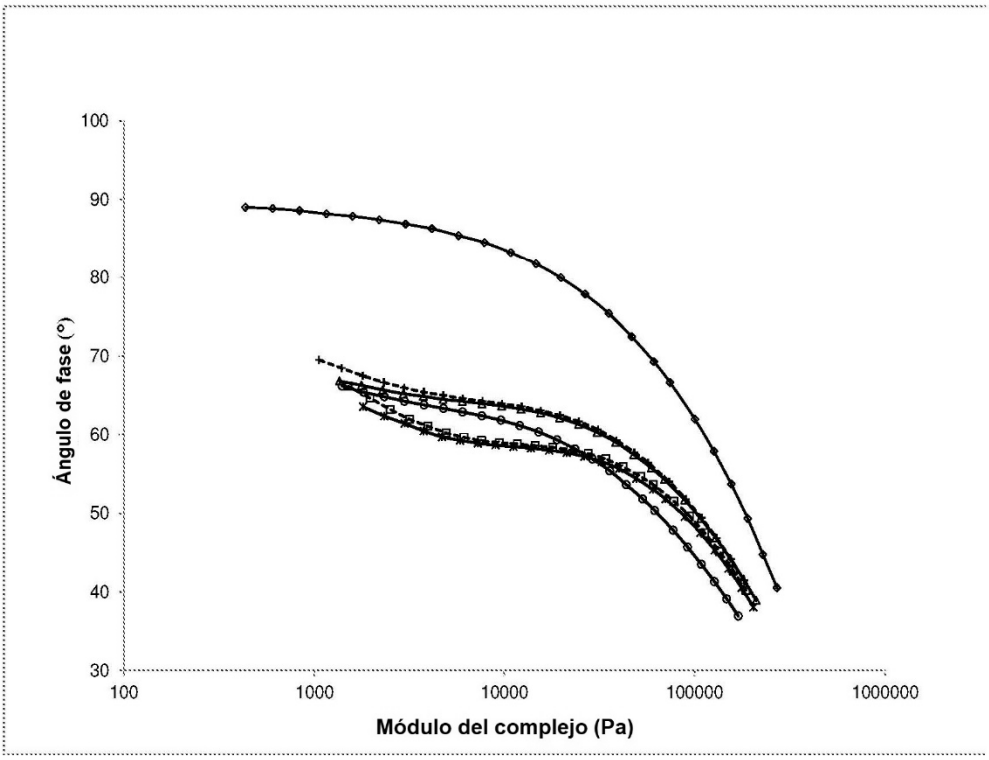

100
90
80
70
60
50
40
30
Ángulo de fase (°)
100
1000
10000
100000
1000000
Módulo del complejo (Pa) o Viscosidad del complejo (Pa.s)

FIGURA 7


100
90
80
70
60
50
40
30
Ángulo de fase (°)
100
1000
10000
100000
1000000
Módulo del complejo (Pa)