



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 358 270**

51 Int. Cl.:  
**C08F 4/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05801739 .3**

96 Fecha de presentación : **24.10.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1805224**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **11.07.2007**

54 Título: **Componente catalítico que comprende tres o más componentes de bis-indenil-metaloceno con puente.**

30 Prioridad: **25.10.2004 EP 04105287**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**09.05.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**09.05.2011**

73 Titular/es:  
**TOTAL PETROCHEMICALS RESEARCH FELUY  
Société Industrielle C  
B-7181 Seneffe, Feluy, BE**

72 Inventor/es: **Razavi, Abbas**

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

**ES 2 358 270 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Componente catalítico que comprende tres o más componentes de bis-indenil-metaloceno con puente.

La presente invención desvela sistemas catalíticos de metaloceno que comprenden diversos tipos de componentes catalíticos de indenilo o pseudo-indenilo. También desvela su uso en la polimerización de alfa-olefinas.

5 En muchas aplicaciones en que se emplean poliolefinas, es deseable que la poliolefina usada tenga buenas propiedades mecánicas. Se sabe que, en general, las poliolefinas de alto peso molecular tienen buenas propiedades mecánicas. Adicionalmente, como la poliolefina debe experimentar normalmente alguna forma de procesamiento, tal como procesos de moldeo y procesos de extrusión y similares, para formar el producto final, también es deseable que la poliolefina usada tenga buenas propiedades de procesamiento. Sin embargo, a diferencia de las propiedades mecánicas de la poliolefina, sus propiedades de procesamiento tienden a mejorar a medida que disminuye su peso molecular.

10 Los polímeros que tienen buenas propiedades ópticas, tales como alta transparencia junto con buen procesamiento fueron típicamente resinas de polietileno de baja densidad (LDPE) preparadas por reacción de polimerización iniciada por radicales. Estos polímeros se prepararon bajo condiciones estrictas de presión muy alta, típicamente mayor que 1.000 bar y hasta 3.000 bar y de alta temperatura, típicamente mayor que 200°C. Este proceso no era respetuoso con el medio ambiente ya que liberaba monómeros no consumidos a la atmósfera. El polímero que salía del reactor estaba en un estado fundido e incluía monómeros que se liberaban con posterioridad al ambiente. Además, los productos no presentaban excelentes propiedades mecánicas. También era difícil controlar el peso molecular y la distribución de pesos moleculares ya que la polimerización se iniciaba con oxígeno y/o peróxidos.

15 Se introdujeron en el mercado copolímeros a base de etileno producidos usando catalizadores de metaloceno desde hace una década, primero por Exxon Chemical Company seguida estrechamente por The Dow Chemical Company. Estos copolímeros tenían densidades de a lo sumo 0,910 g/cm<sup>3</sup>. Las resinas de polietileno de densidad muy baja (VLDPE) y resinas de polietileno de densidad ultrabaja (ULDPE) producidas por procedimientos convencionales estaban disponibles en el mercado, tales como por ejemplo las líneas de producto Flexomer® de Union Carbide y Tafmer® de Mitsui. Los copolímeros de etileno a base de metaloceno fueron sin embargo suficientemente novedosos para captar nuevas aplicaciones de uso final.

20 Se introdujeron progresivamente en el mercado copolímeros a base de etileno con densidades mayores que 0,910 g/cm<sup>3</sup> tal como por ejemplo polietileno de baja densidad lineal (LLDPE) a base de octeno de Dow y LLDPE a base de buteno y hexeno de Exxon. Como la producción de LLDPE a base de metaloceno (mLLDPE) aumentó de mediados a finales de los años 90, el beneficio obtenido por estos productos disminuyó comparado con el LLDPE producido convencionalmente. Las propiedades mecánicas, físicas y ópticas de mLLDPE eran muy superiores a las de LLDPE convencional y el polietileno de baja densidad (LDPE). Su procesabilidad en equipo disponible era sin embargo muy deficiente en comparación con la de LDPE convencional. Los productores de resinas y los fabricantes de equipo de procesamiento, especialmente equipo de película soplada, trabajaron simultáneamente para estudiar el problema de la difícil procesabilidad del polietileno a base de metaloceno cuando se compara con el muy fácil procesamiento del LDPE clásico.

25 El documento US-A-5714427 desvela sistemas catalíticos que comprenden una mezcla de 2 componentes de metaloceno que son adecuados para la polimerización de etileno y alfa-olefinas.

30 El polietileno es un material económico que se puede procesar y moldear en miríadas de formas con las propiedades mecánicas y ópticas deseadas para numerosos usos finales. Presenta un equilibrio útil de propiedades físicas, mecánicas y ópticas, todas las cuales son una función de estructura polimérica. La estructura polimérica depende del sistema catalítico y la tecnología del proceso que se use para producir el polímero.

Las propiedades que tienen un impacto sobre la procesabilidad y las propiedades mecánicas del polietileno son:

- peso molecular
- 45 - distribución de peso molecular
- arquitectura molecular, específicamente ramificación, tanto ramificación de cadena corta (RCC) como ramificación de cadena larga (RCL). Para RCC, tanto el nivel de RCC como la distribución de RCC son importantes para determinar las propiedades reológicas y de uso final de la resina de polietileno.

50 El peso molecular de un polímero tiene un impacto en su dureza, durabilidad o resistencia. Los polímeros incluyendo el polietileno comprenden cadenas cortas, cadenas largas y longitudes de cadena en medio, cada una con un peso molecular diferente. Se puede calcular un peso molecular medio pero por sí mismo este número carece virtualmente de significado. Es preferible caracterizar polímeros en términos de la distribución de las longitudes de cadena y por lo tanto en términos de distribución de peso molecular. Cuantitativamente, se describe la distribución de peso molecular por el índice de polidispersidad, PDI. Es la relación Mp/Mn del peso molecular medio ponderal, Mp, al peso molecular medio numérico, Mn.

La DPM de LDPE, LLDPE convencional y LLDPE a base de metaloceno difiere fuertemente. La DPM de LDPE es típicamente amplia de desde 5 a 15, la de LLDPE convencional oscila entre 4 y 6 y la de mLLDPE es menor que 4.

La diferencia principal entre LDPE y LLDPE convencional o a base de metaloceno está en tipo grado y distribución de ramificación, tanto RCC como RCL.

- 5 Durante la producción de LDPE, la RCC se forma por el mecanismo de retromordida. Se forman casi todas las ramificaciones de etilo y butilo. Las cadenas cortas se distribuyen uniformemente a lo largo de cada cadena. La densidad de RCC típica en LDPE es de 10 a 30 RCC/ 1.000 átomos de carbono de la cadena principal. La distribución de RCC regular da como resultado excelentes propiedades ópticas y un bajo punto de fusión.

- 10 El tipo y grado de ramificación de cadena corta en polietileno lineal fabricado usando catalizadores de coordinación se determinan por el tipo y el nivel de comonomero añadido. Buteno-1, hexeno-1 u octeno-1 son los comonomeros normales, dando como resultado la formación de ramificaciones de etilo, butilo o hexilo, respectivamente.

- 15 El tipo de catalizador determina la distribución de RCC. Un LLDPE convencional con una densidad de 0,918 g/cm<sup>3</sup> tiene una media de 13-15 ramificaciones laterales/1.000 carbonos que están distribuidas de manera aleatoria. Hay heterogeneidad intercadenas, teniendo algunas cadenas más RCC que otras. La RCC intra-cadenas es una función del peso molecular: cuanto mayor el peso molecular, menor la frecuencia de RCC. Como consecuencia de la variabilidad de RCC, las propiedades ópticas eran deficientes.

Una de las características clave de los catalizadores de metaloceno es su capacidad para incorporar comonomero uniformemente tanto intra como intermolecularmente. Así, mLLDPE presenta una distribución de comonomeros uniforme que es independiente del peso molecular, dando como resultado excelentes propiedades ópticas.

- 20 Durante la producción de LDPE, se forman ramificaciones de cadena larga (RCL) por transferencia de cadena. Un radical sin cadenas largas puede extraer un átomo de hidrógeno de la cadena principal de una cadena cercana, dejando un radical libre en el interior de la cadena que reacciona con moléculas de etileno cercanas para formar una ramificación muy larga, referida a veces como una unión T. Suficiente RCL da como resultado la formación de una red polimérica. Típicamente, hay 15 ramificaciones de cadena larga/1.000 átomos de carbono en LDPE y 10 a 50 puntos de ramificación. Estos puntos de ramificación funcionan como reticulaciones permanentes, dando como resultado de ese modo la alta resistencia a la fusión de LDPE debido a enredos de cadenas poliméricas frecuentes, de gran beneficio en procesos de extrusión tales como película soplada y recubrimiento por extrusión. El tipo de reactor también determina la extensión de RCL en LDPE. Se pueden usar dos tipos de reactor: autoclave o tubular. En general, el LDPE producido en un reactor de autoclave tiene una estructura multiramificada, más compleja, que la producida en un reactor tubular. Más RCL da como resultado baja viscosidad intrínseca.

La desventaja de LLDPE es que no hay esencialmente RCL en LLDPE convencional y no hay o hay muy poca RCL en mLLDPE. Como consecuencia, la extrusión de LLDPE producida con cualquier tipo de catalizador de coordinación es muy difícil en equipo diseñado para extrusión de LDPE.

- 35 La desventaja de LDPE es que, el uso de peróxidos para iniciar la polimerización de LDPE dio como resultado la contaminación residual dentro de los polímeros. Los polímeros producidos no tenían propiedades óptimas de transparencia y procesamiento:

- se redujeron las capacidades de procesamiento por ramificación de cadena larga;

- se redujo la cristalinidad por la ramificación de cadena corta formada durante la polimerización por el mecanismo de retromordida.

- 40 Hay así una necesidad de mejorar las capacidades de procesamiento de mLLDPE y así preparar resinas que combinarían las buenas propiedades físicas, mecánicas y ópticas de sistema catalítico de un solo sitio y la buena procesabilidad de resinas de LDPE clásicas.

- 45 Para obtener el mejor equilibrio de propiedades mecánicas y de procesamiento, las poliolefinas deben tener tanto un componente de alto peso molecular (PMA) como un componente de bajo peso molecular (PMB): tales poliolefinas tienen o una amplia distribución de peso molecular (DPM) o una distribución de peso molecular multimodal. Hay varios procedimientos para la producción de poliolefinas con una distribución de peso molecular amplia o multimodal. Las poliolefinas individuales se pueden mezclar fundidas o se pueden formar en reactores separados en serie. También es conocido el uso de un catalizador de doble sitio para la producción de una resina de poliolefina bimodal en un único reactor.

- 50 Los catalizadores a base de cromo para uso en producción de poliolefina también tienden a ensanchar la distribución de peso molecular y pueden producir en algunos casos, distribución de peso molecular bimodal pero normalmente la parte molecular baja de estas resinas contiene una cantidad sustancial del comonomero. Mientras una distribución de peso molecular ensanchada proporciona propiedades de procesamiento aceptables, una distribución de peso molecular bimodal puede proporcionar excelentes propiedades.

Se sabe que los catalizadores de Ziegler-Natta pueden producir polietileno bimodal usando dos reactores en serie. Típicamente, en un primer reactor, se forma un homopolímero de bajo peso molecular por reacción entre hidrógeno y etileno en presencia del catalizador de Ziegler-Natta. Es esencial que se use exceso de hidrógeno en este proceso y como resultado es necesario retirar todo el hidrógeno del primer reactor antes de que los productos pasen al segundo reactor. En el segundo reactor, se hace un copolímero de etileno y hexeno para producir un polietileno de alto peso molecular.

También se conocen catalizadores de metaloceno en la producción de poliolefinas. Por ejemplo, el documento EP-A-0619325 desvela un proceso para preparar poliolefinas con una distribución de peso molecular bimodal. En este proceso, se emplea un sistema catalítico que incluye dos metalocenos. Los metalocenos usados son, por ejemplo, un dicloruro de bis(ciclopentadienil)zirconio y un dicloruro de etileno-bis(indenil)zirconio. Usando los dos diferentes catalizadores de metaloceno en el mismo reactor, se obtiene una distribución de peso molecular, que es al menos bimodal. En cuanto a los catalizadores de Ziegler-Natta, también es posible usar un sistema catalítico de metaloceno único en dos reactores de bucle conectados en serie que se hacen funcionar en diferentes condiciones de polimerización.

El documento EP-A-0645401 desvela que las poliolefinas con una distribución de masa molecular  $M_p/M_n \geq 3$ , que puede ser monomodal, bimodal o multimodal, se pueden obtener por polimerización o copolimerización de olefinas en presencia de un sistema catalítico que comprenda al menos un bis-indenil-zirconoceno con puente.

Un problema con poliolefinas bimodales conocidas es que si los componentes poliolefínicos individuales son demasiado diferentes en peso molecular y densidad, no pueden ser tan miscibles entre sí como se desea y son necesarias condiciones rigurosas de extrusión o extrusiones repetidas que podían conducir a la degradación parcial del producto final y/o coste adicional. Las propiedades mecánicas, ópticas y de procesamiento, óptimas, no se consiguen así en el producto poliolefínico final.

Hay así una necesidad de preparar resinas poliméricas de tipo LDPE con distribución de peso molecular controlada y ramificación de cadena larga controlada así como buenas propiedades ópticas y que no requieren condiciones de polimerización estrictas de alta temperatura y alta presión.

#### Lista de Figuras.

La Figura 1 representa la estructura de un componente catalítico de bisindenil-metaloceno típico.

La Figura 2 representa la estructura de un componente catalítico de bistetrahidroindenil-metaloceno típico.

La Figura 3 representa respectivamente una distribución de peso molecular de material compuesto en la que el componente catalítico monosustituido es dominante (3a), una distribución de peso molecular de material compuesto en la que el componente catalítico no sustituido es dominante (3b) y una distribución de peso molecular de material compuesto en la que el componente catalítico multisustituido es dominante.

Es un objeto de la presente invención preparar un sistema catalítico que polimerice etileno o alfa-olefinas en condiciones suaves de temperatura y presión.

También es un objeto de la presente invención preparar un sistema catalítico para la producción de polímeros con distribución de peso molecular controlada.

Es otro objeto de la presente invención preparar un sistema catalítico para la producción de polímeros con ramificación de cadena larga y corta controlada.

Es un objeto más de la presente invención preparar un sistema catalítico para la producción de polímeros con buenas propiedades ópticas.

Es otro objeto más de la presente invención preparar un sistema catalítico para la producción de polímeros que sean fáciles de procesar.

De acuerdo con esto, la presente invención desvela un componente catalítico que comprende tres o más componentes de bisindenil-metaloceno con puente que son estructuralmente ligeramente diferentes en que tienen diferentes patrones de sustitución. Se representan por la fórmula I



en la que THI representa un indenilo o tetrahidro-indenilo no sustituido, THI' representa un indenilo o tetrahidro-indenilo mono-sustituido y THI'' representa un indenilo o tetrahidro-indenilo di-sustituido, R'' es un puente estructural entre dos anillos de ciclopentadienilo que imparte rigidez al componente, M es un metal del grupo 4 de la Tabla Periódica (Handbook of Chemistry, 76ª edición) y cada Q es igual o diferente y puede ser un radical hidrocarbilo o hidrocarboxi con 1-20 átomos de carbono o un halógeno.

En esta invención, THI', THI" ... deben estar sustituidos de manera diferente entre sí, o por la naturaleza de los sustituyentes o por la posición de los sustituyentes. Estructuras de bis- o bis-tetrahidro-indenilo típicas se representan en las Figuras 1 y 2.

5 Cada grupo sustituyente en el indenilo o tetrahidro-indenilos THI' y THI" se puede elegir independientemente de los de fórmula XR<sub>v</sub>, en que X se elige del grupo 14, oxígeno y nitrógeno y cada R es el mismo o diferente y se elige de hidrógeno o hidrocarbilo de desde 1 a 20 átomos de carbono y v+1 es la valencia de X. X es preferiblemente C. Si se sustituye el anillo de ciclopentadienilo, sus grupos sustituyentes no deben ser tan voluminosos como para afectar a la coordinación del monómero de olefina al metal M. Los sustituyentes en el anillo de ciclopentadienilo tienen preferiblemente R como hidrógeno o CH<sub>3</sub>.

10 Preferiblemente, THI' está mono-sustituido con un grupo alquilo o arilo y ambos THI' tienen el mismo patrón de sustitución. Más preferiblemente el sustituyente en cada THI' está en la posición 2 y se selecciona de metilo, terc-butilo, fenilo o naftilo.

15 Preferiblemente, THI" está di-sustituido con grupos alquilo o arilo y ambos THI" tienen el mismo patrón de sustitución. Más preferiblemente, los sustituyentes en cada THI" están en las posiciones 2 y 4 y se seleccionan de metilo, terc-butilo, fenilo o naftilo.

Preferiblemente, el puente R'' que es un puente de metileno o etileno o sililo o sustituido o no sustituido o un puente difenilo.

El metal M es preferiblemente el mismo para todos los componentes y se selecciona de zirconio, hafnio o titanio, lo más preferiblemente zirconio.

20 Hidrocarbilos adecuados para Q incluyen arilo, alquilo, alquenilo, alquilarilo o arilalquilo. Cada Q es preferiblemente halógeno.

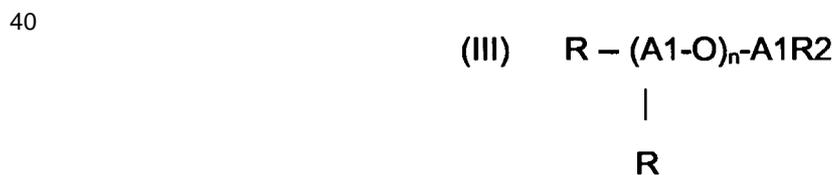
25 Las respectivas cantidades de cada componente de metaloceno no se limitan en particular y dependen de las propiedades deseadas de los polímeros finales. Cuando se requieren propiedades mecánicas buenas es esencial el componente de alto peso molecular y se favorecen los componentes catalíticos con un gran número de sustituyentes: una distribución de peso molecular de material compuesto típica de tal resina se representa en la Figura 3c. Cuando se prefiere buen procesamiento, se requiere el componente de bajo peso molecular y se favorece el componente catalítico sin sustituyentes: una distribución de peso molecular de material compuesto típica de tal resina se representa en la Figura 3b. Cuando se prefiere un buen equilibrio de propiedades mecánicas y de procesamiento, se representan igualmente todos los componentes catalíticos.

30 El componente catalítico de metaloceno usado en la presente invención se puede preparar por cualquier procedimiento conocido. Un procedimiento de preparación preferido para preparar el componente de bis- o bis-tetrahidro-indenilo se describe en J. Org. Chem. 288, 63-67 (1.985).

Se prepara un sistema catalítico activo por combinación de los tres o más componentes catalíticos de bis-tetrahidroindenilo con un agente de activación adecuado.

35 El agente activante usado para activar el componente catalítico de metaloceno puede ser cualquier agente activante con una acción ionizante conocida para este fin tal como compuestos que contienen aluminio o que contienen boro. Los compuestos que contienen aluminio comprenden alumoxano, alquilaluminio y/o ácido de Lewis.

Los alumoxanos son muy conocidos y comprenden preferiblemente alumoxanos alquílicos lineales y/o cíclicos, oligoméricos, representados por la fórmula:



para alumoxanos lineales, oligoméricos y



para alumoxano cíclico, oligomérico, en el que n es 1-40, preferiblemente 10-20, m es 3-40, preferiblemente 3-20 y R es un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> y preferiblemente metilo.

5 Los cocatalizadores que contienen boro adecuados pueden comprender un boronato de trifenilcarbenio tal como tetrakis-pentafluorofenil-borato-trifenilcarbenio como se describe en el documento EP-A-0427696 o los de la fórmula general [L'-H] + [B Ar<sub>1</sub> Ar<sub>2</sub> X<sub>3</sub> X<sub>4</sub>]- como se describe en el documento EP-A-0277004 (página 6, línea 30 a la página 7, línea 7).

10 Opcionalmente, los componentes catalíticos se pueden soportar en los mismos soportes o en soportes separados. Los soportes preferidos incluyen un soporte sólido poroso tal como talco, óxidos inorgánicos y materiales de soporte resinosos tales como poliolefina. Preferiblemente, el material de soporte es un óxido inorgánico en su forma finamente dividida.

Los materiales de óxido inorgánico adecuados son conocidos en la técnica. Preferiblemente, el soporte es un soporte de sílice que tiene una superficie de desde 200-700 m<sup>2</sup>/g y un volumen de poro de desde 0,5-3 ml/g.

Alternativamente, se puede usar un soporte de activación, suprimiendo de ese modo la necesidad de un agente de activación.

15 La cantidad de agente de activación y metaloceno empleada normalmente en la preparación del catalizador de soporte sólido puede variar por un amplio intervalo y depende de la naturaleza del agente de activación.

El sistema catalítico activo de la presente invención se usa para la polimerización de alfa-olefinas. Es particularmente útil para la preparación de polietileno o polipropileno isotáctico.

20 La presente invención también desvela un procedimiento para polimerizar etileno o alfa-olefinas que comprende las etapas de:

a) inyectar a un reactor un sistema catalítico activo de material compuesto que comprende varios componentes de bis-tetrahidroindenilo con puente que tienen diferentes patrones de sustitución y un agente de activación adecuado;

b) inyectar un monómero y comonómero opcional al reactor;

c) mantener en condiciones de polimerización;

25 d) recuperar un polímero con una amplia distribución de peso molecular.

Preferiblemente, el monómero es etileno o propileno.

El comonómero se puede crear in situ por adición de un componente catalítico de oligomerización.

30 En una realización preferida en particular del presente procedimiento, la polimerización tiene lugar en una única zona de reacción, en condiciones de polimerización en que los catalizadores que producen los componentes poliméricos son simultáneamente activos.

35 Muchos procedimientos conocidos para formar poliolefinas multimodales han empleado un reactor diferente para formar cada componente. Los procedimientos de la presente invención son ventajosos en particular, puesto que permiten la producción de polímeros de olefina mejorados a partir de un único reactor. Esto es debido a que los catalizadores empleados en la presente invención son más eficaces que los catalizadores conocidos, en particular cuando se utilizan simultáneamente en el mismo reactor. Esto presenta dos ventajas diferentes. En primer lugar, puesto que se requiere sólo un único reactor, se reducen los costes de producción. En segundo lugar, puesto que los componentes se forman todos simultáneamente, se mezclan mucho más homogéneamente que cuando se producen por separado.

40 Aunque la polimerización en un único reactor se prefiere en particular, los catalizadores empleados en la presente invención son aún eficaces en la producción de los componentes poliolefinicos requeridos de un producto multimodal incluso cuando estos componentes se producen en reactores separados. De acuerdo con esto, en algunas realizaciones, se pueden emplear reactores separados para formar algunos o todos los componentes, si se desea.

45 Cada uno de los tres o más componentes catalíticos de bis- o bis-tetrahidroindenilo produce un polímero que tiene una estrecha distribución de peso molecular, siendo cada distribución de peso molecular ligeramente diferente de los otros dos o más. La resina resultante tiene así una distribución molecular final que es la superposición de tres o más estrechas distribuciones de peso molecular desplazadas ligeramente unas con respecto a otras. Sin desear estar limitados por la teoría, se cree que la fracción de componente de alto peso molecular en la distribución de peso molecular aumenta con el número de sustituyentes en el THI. Una distribución de peso molecular de material compuesto típica se representa en la Figura 3, que representa la superposición de distribuciones de peso molecular para un sistema catalítico que comprende tres componentes de bis-tetrahidroindenilo con puente, no teniendo sustituyente el de la izquierda, estando sustituido el del medio con un grupo metilo en la posición 2, estando sustituido el de la derecha con dos grupos metilo, respectivamente en las posiciones 2 y 4. La forma exacta de la

5 distribución de peso molecular es una función de la cantidad de cada componente de metalloceno: por ejemplo, en la Figura 3a, el componente de indenilo que tiene un sustituyente es predominante, mientras que en la Figura 3b, el componente de indenilo no sustituido es predominante y en la Figura 3c, el componente de indenilo disustituido está en una cantidad mayor. Es posible además jugar con el número y la naturaleza de los sustituyentes para modificar las propiedades del polímero final.

La distribución final de peso molecular está en el intervalo de 5 a 8, preferiblemente de 6 a 7, mientras que cada componente individual tiene una polidispersidad de desde 2,5 a 4.

10 El polietileno obtenido con la composición de catalizador según la presente invención tiene típicamente una densidad que oscila de 0,910 a 0,930 g/cm<sup>3</sup> y un índice de fusión que oscila de 0,1 a 30 dg/min. Se mide la densidad siguiendo el procedimiento de ensayo clásico ASTM 1505 a una temperatura de 23°C y se mide el índice de fusión MI2 siguiendo el procedimiento de ensayo clásico ASTM D 1238 a una temperatura de 190°C y con una carga de 2,16 kg.

Las resinas de la presente invención se pueden usar en las aplicaciones de LDPE clásicas obtenidas con peróxido.

15 Los atributos estructurales importantes de polietileno incluyen peso molecular, distribución de peso molecular, grado y tipo de ramificación, distribución de comonómeros (distribución de composición) y grado de cristalinidad.

Las propiedades físicas de polietileno incluyen densidad, temperatura de fusión, temperatura de cristalización, temperatura de flexión por calor, temperatura de transición vítrea, humedad y permeabilidad a los gases y otras propiedades eléctricas y térmicas.

20 Las propiedades mecánicas de polietileno incluyen propiedades de tracción tales como por ejemplo resistencia, módulo, resistencia de tensión a la fluencia, resistencia a la rotura por tracción, propiedades de flexión tales como resistencia y módulo, propiedades de alargamiento tales como alargamiento en el límite elástico y alargamiento a la rotura, resistencia al desgarro, rigidez, dureza, fragilidad, resistencia al impacto, resistencia a la perforación y resistencia al agrietamiento por esfuerzos ambientales (RAEA).

Las propiedades ópticas del polietileno incluyen transparencia, turbidez, brillo y color.

25 Las propiedades reológicas de los polietilenos incluyen resistencia a la fusión, viscosidad intrínseca, viscosidad de cizallamiento y viscosidad extensional.

Estas propiedades varían con el peso molecular, densidad y distribución de peso molecular como se resume en la Tabla I.

**TABLA I.**

	Aumenta	Disminuye
Densidad Creciente	rigidez, resistencia a tracción en fluencia, punto de fusión. dureza resistencia a la abrasión resistencia química, brillo.	RAEA, resistencia al impacto, Turbidez, permeabilidad a los gases.
Peso molecular creciente	rigidez, resistencia a tracción en fluencia, resistencia al impacto, dureza, resistencia a la abrasión, resistencia química, RAEA, resistencia a la fusión, turbidez	brillo. permeabilidad a los gases.

A medida que aumenta la densidad aumenta la cristalinidad, así es el grado de cristalinidad lo que determina en realidad estas propiedades.

5 La distribución de peso molecular también influye en las propiedades físicas de un polietileno. Por ejemplo, a peso molecular equivalente, un polietileno con una DPM estrecha es más tenaz que un polietileno con una DPM amplia. El mLLDPE hace por lo tanto una película más tenaz que un LLDPE convencional con el mismo peso molecular y densidad. La DPM tiene también un efecto en las propiedades organolépticas de una resina debido a que los componentes de bajo peso molecular son volátiles y extraíbles.

En mayor medida, la DPM tiene un efecto en la procesabilidad de la resina.

10 Las principales operaciones de procesamiento de polietileno incluyen extrusión, moldeo por inyección, moldeo por soplado y moldeo rotacional, requiriendo cada una propiedades diferentes de las resinas.

- En extrusión, se fuerza de manera continua el polímero fundido por una boquilla conformada después se estira en un equipo de retirada a medida que se enfría. Los depósitos, fibras, película soplada o película fundida, láminas, recubrimiento para alambre, cables o papel se extruyen de la misma manera. Los procesos de extrusión requieren resinas con algún grado de resistencia a la fusión.

15 - En moldeo por inyección, se inyecta polímero fundido a una presión muy alta en un molde en el caso de que solidifique el polímero, replicando la conformación del molde. Las resinas adecuadas para moldeo por inyección deben tener viscosidad de fusión baja para que se llene rápida y completamente el molde. Típicamente, tienen una DPM estrecha y un alto índice de fusión. El índice de fusión se determina usando el procedimiento de ensayo clásico ASTM D 1238, a una temperatura de 190°C para polietileno y con una carga de 2,16 kg para MI2 y 21,6 kg para HLMI

20

- En moldeo por soplado, se forman partes huecas de paredes delgadas, tal como por ejemplo botellas o artículos grandes tales como tambores o artículos asimétricos tales como tanques de combustible de automóviles. Las resinas de moldeo por soplado requieren alta resistencia a la fusión para evitar el combado o corte durante el procesamiento. Las resinas de moldeo por soplado tienen típicamente una amplia DPM y un bajo índice de fusión, normalmente MI2 es menor que 1 dg/min y HLMI es menor que 10 dg/min.

25

- En moldeo rotacional, se vierte polvo de polímero finamente dividido en un molde que se calienta después a más de 300°C y se rota lentamente. A medida que rota el molde el polímero se funde y recubre las paredes internas del molde uniformemente. El moldeo rotacional es un proceso de bajo cizallamiento adecuado para producir objetos conformados irregularmente, grandes.

30 Se usan principalmente resinas de LDPE y LLDPE para preparar diversos tipos de película. Las resinas de tipo LDPE tales como las preparadas en la presente invención se usan principalmente en aplicaciones de película. Otras aplicaciones pueden incluir recubrimiento de extrusión de papel.

35 Las resinas de tipo LDPE según la presente invención tienen un comportamiento reológico mejorado cuando se comparan con LDPE convencional. Las mejoras incluyen por ejemplo la buena estabilidad de burbuja de LDPE más la propiedad de estirado de LLDPE sin la rotura por fusión concomitante.

40 El LDPE convencional tiene una DPM muy amplia, en el que la menor fracción de peso molecular mejora la procesabilidad mientras que la mayor fracción de peso molecular mejora las propiedades mecánicas. Además, la RCL extensa presente en LDPE da una resistencia a la fusión muy grande. La ramificación, tanto de RCC como RCL, disminuye la cristalinidad de LDPE sólido que, combinado con su frecuencia de ramificación inter e intramolecular, homogénea, lo hace una resina muy clara. Así, se observa en LDPE su fácil procesamiento, en particular en película soplada y recubrimiento por extrusión y excelentes propiedades ópticas. La baja cristalinidad de LDPE significa sin embargo mediocre resistencia a la perforación, resistencia a la tracción y resistencia al desgarro. Además, en el procesamiento, el estirado de LDPE es deficiente. Así, es difícil disminuir el calibre de película de LDPE y preparar así artículos finales muy delgados. Las resinas de tipo LDPE preparadas según la

45

presente invención no presentan estas desventajas: tienen excelente capacidad de disminución del calibre y buena resistencia a la tracción y al desgarro así como excelente resistencia a la perforación.

## REIVINDICACIONES

1. Un componente catalítico que comprende tres o más componentes de bisindenilmetaloceno con puente que son estructural ligeramente diferentes en que tienen diferentes patrones de sustitución y se representan por la fórmula I:



- 5 en la que THI representa un indenilo o tetrahidroindenilo no sustituido, THI' representa un indenilo o tetrahidroindenilo monosustituido, THI'' representa un indenilo o tetrahidroindenilo disustituido, R'' es un puente estructural entre dos anillos de ciclopentadienilo que imparten rigidez al componente, M es un metal del grupo 4 de la Tabla Periódica (Handbook of Chemistry, 76<sup>a</sup> edición) y cada Q es el mismo o diferente y puede ser un radical hidrocarbilo o hidrocarboxi con 1-20 átomos de carbono o un halógeno.
- 10 2. El componente catalítico según la reivindicación 1, en el que cada grupo sustituyente en los indenilos o tetrahidroindenilos THI' y THI'' se elige independientemente de los de fórmula XR<sub>v</sub>, en la que X se elige del grupo 14, oxígeno y nitrógeno y cada R es el mismo o diferente y se elige de hidrógeno o hidrocarbilo de desde 1 a 20 átomos de carbono y v+1 es la valencia de X.
- 15 3. El componente catalítico según la reivindicación 1, en el que ambos THI' están sustituidos en la posición 2 con el mismo sustituyente seleccionado de metilo, terc-butilo, fenilo o naftilo.
4. El componente catalítico según la reivindicación 1 o la reivindicación 3, en el que ambos THI'' están sustituidos en las posiciones 2 y 4 con sustituyentes seleccionados de dos metilos, dos terc-butilos, dos fenilos o dos naftilos.
5. Un sistema catalítico activo que comprende el componente catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 y un agente activante o un soporte de activación.
- 20 6. El sistema catalítico activo según la reivindicación 5, en el que el agente de activación es aluminóxano.
7. Un procedimiento de preparación de un sistema catalítico activo que comprende las etapas de:
- a) proporcionar un componente catalítico que comprende los tres o más componentes catalíticos de bis- o bis-tetrahidro-indenilmetaloceno con puente según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4;
  - b) proporcionar un agente de activación con una acción ionizante o un soporte de activación.
- 25 8. Un procedimiento de homo- o co-polimerización de etileno o alfa-olefinas que comprende las etapas de:
- a) inyectar el sistema catalítico activo de la reivindicación 5 o la reivindicación 6 al reactor;
  - b) inyectar un monómero y un comonómero opcional al reactor;
  - c) mantener en condiciones de polimerización;
  - d) recuperar un polímero.
- 30 9. El procedimiento según la reivindicación 8, en el que el monómero es etileno o propileno.
10. Uso del sistema catalítico de la reivindicación 5 o la reivindicación 6, para preparar un polímero con buenas propiedades ópticas y mecánicas que sea fácil de procesar.

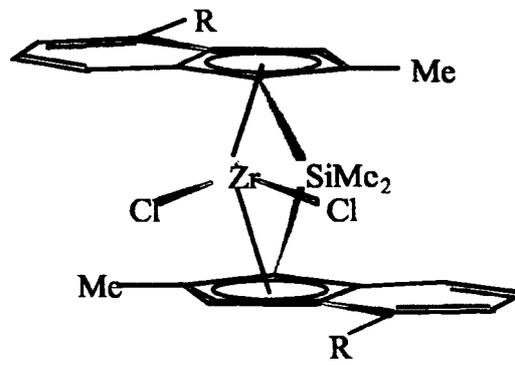


FIGURA 1

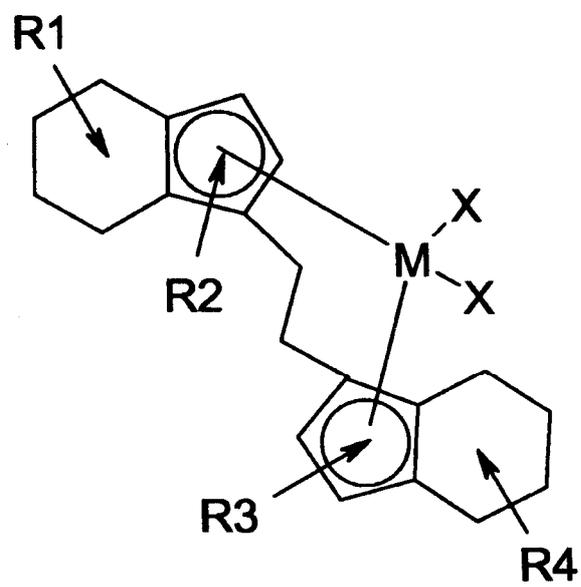


FIGURA 2

FIGURA 3a

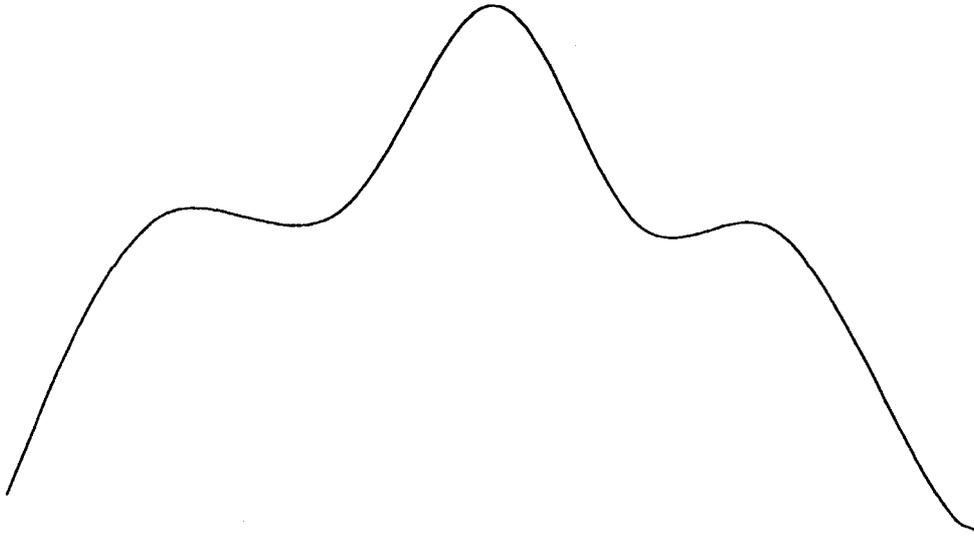


FIGURA 3b

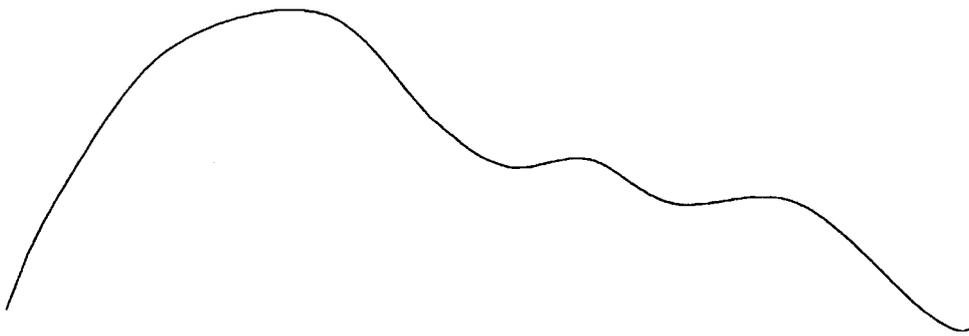


FIGURA 3c

