



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 359 103**

(51) Int. Cl.:
C08F 210/16 (2006.01)
C08F 2/34 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **07835873 .6**
(96) Fecha de presentación : **25.06.2007**
(97) Número de publicación de la solicitud: **2032617**
(97) Fecha de publicación de la solicitud: **11.03.2009**

(54) Título: **Copolímeros de etileno-alfa olefina y procedimientos de polimerización para producirlos.**

(30) Prioridad: **27.06.2006 US 816840 P**
14.11.2006 US 858825 P

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
18.05.2011

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
18.05.2011

(73) Titular/es: **UNIVATION TECHNOLOGIES, L.L.C.**
5555 San Felipe, Suite 1950
Houston, Texas 77056-2746, US

(72) Inventor/es: **Graham, Blair A.;**
Ossowski, Mark P.;
Farley, James M. y
Kolb, Rainer

(74) Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 359 103 T3

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

DESCRIPCIÓN

Copolímeros de etileno-alfa olefina y procedimientos de polimerización para producirlos

Campo de la invención

- 5 La invención se refiere en general a copolímeros de etileno y alfa olefina que tienen densidades de aproximadamente $0,927 \text{ g/cm}^3$ o superiores y a los procedimientos para producirlos.

Antecedentes de la invención

- 10 La distribución de la composición de un copolímero de etileno y alfa olefina se refiere a la distribución de comonómeros (ramificaciones de cadena corta) entre las moléculas que comprenden el polímero de polietileno. Cuando la cantidad de ramificaciones de cadena corta varía entre las moléculas de polietileno, se dice que a resina tiene una distribución de la composición "amplia". Cuando la cantidad de comonómeros cada 1000 átomos de carbono es similar entre las moléculas de polietileno de diferentes longitudes de cadena, se dice que la distribución de la composición es "estrecha".

- 15 Se sabe que la distribución de la composición influye en las propiedades de los copolímeros, por ejemplo, el contenido de extraíbles, la resistencia a la fisuración bajo tensión, el termosellado y la resistencia al desgarramiento. La distribución de la composición de una poliolefina puede medirse fácilmente por medio de procedimientos conocidos en la técnica, por ejemplo, fraccionamiento por aumento de la temperatura de elución (TREF) o fraccionamiento por análisis de cristalización (CRYSTAF).

- 20 Los copolímeros de etileno y alfa olefina se producen típicamente en un reactor de baja presión, utilizando, por ejemplo, procedimientos de polimerización de disolución, suspensión, o fase gaseosa. La polimerización tiene lugar en presencia de sistemas catalizadores tales como los que utilizan, por ejemplo, un catalizador de Ziegler-Natta, un catalizador a base de cromo, un catalizador de metaloceno, o combinaciones de los mismos.

- 25 Se sabe generalmente en la técnica que la distribución de la composición de una poliolefina está determinada en gran parte por el tipo de catalizador utilizado y es típicamente invariable para un sistema catalizador dado. Los catalizadores de Ziegler-Natta y los catalizadores a base de cromo producen resinas con distribuciones de la composición amplias (BCD), mientras que los catalizadores de metaloceno producen normalmente resinas con distribuciones de la composición estrechas (NCD).

- Las resinas que tienen una distribución de la composición amplia ortogonal (BOCD) en las que el comonómero se incorpora de manera predominante en las cadenas de peso molecular alto pueden dar lugar a propiedades físicas mejoradas, por ejemplo propiedades de tenacidad y resistencia a la fisuración bajo tensión (ESCR).

- 30 Debido a las propiedades físicas mejoradas de las resinas con distribuciones de la composición ortogonales necesarias para los productos comercialmente deseables, existe una necesidad de polietilenos de media y alta densidad que tengan una distribución de la composición ortogonal.

Resumen de la invención

- 35 En un aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento para producir un copolímero de etileno y alfa olefina, comprendiendo dicho procedimiento:

poner etileno en contacto con al menos una alfa olefina con un catalizador de metaloceno en al menos un reactor de fase gaseosa a una presión del reactor de 0,7 a 70 bares y

una temperatura del reactor de 20°C a 150°C para polimerizar un copolímero de etileno y alfa olefina, en el que el copolímero de etileno y alfa olefina cumple las siguientes condiciones:

- 40 una densidad de $0,927 \text{ g/cm}^3$ o superior,
 un índice de fluidez (I_2) de 1 dg/min a 200 dg/min,
 un coeficiente de índice de fluidez (I_{21}/I_2) de 15 a 40,
 una distribución de los pesos moleculares M_w/M_n de 2 a 4,
 un valor de ESCR de 500 horas o mayor cuando se mide según la norma ASTM 1693/B en Igepal al 10%,
 45 un valor de $T_{75}-T_{25}$ de 4 o superior en el que T_{25} es la temperatura a la cual se obtiene el 25% del polímero eluido y T_{75} es la temperatura a la cual se obtiene el 75% del polímero eluido en un experimento TREF, y
 un valor de F_{80} del 10% o superior, en el que F_{80} es la fracción del polímero que eluye por debajo de 80°C , y un

valor de M_{60}/M_{90} superior a 2, en el que M_{60} es el peso molecular de la fracción de polímero que eluye a 60 °C en un experimento TREF-LS y M_{90} es el peso molecular de la fracción de polímero que eluye a 90 °C en un experimento TREF-LS,

en el que el catalizador de metalloceno se selecciona del grupo que consiste en:

- 5 X_n de bis(n-propilciclopentadienil)hafnio,
 X_n de bis(n-butilciclopentadienil)hafnio,
 X_n de bis(n-pentilciclopentadienil)hafnio,
 X_n de (n-propilciclopentadienil)(n-butilciclopentadienil)hafnio,
 X_n de bis[(2-trimetilsililetil)ciclopentadienil]hafnio,
- 10 X_n de bis(trimetilsilil ciclopentadienil)hafnio,
 X_n de dimetilsililbis(n-propilciclopentadienil)hafnio,
 X_n de dimetilsililbis(n-butilciclopentadienil)hafnio,
 X_n de bis(1-n-propil-2-metilciclopentadienil)hafnio,
 X_n de (n-propilciclopentadienil)(1-n-propil-3-n-butilciclopentadienil)hafnio; y
- 15 en el que X_n se selecciona del grupo que consiste en iones de halógeno, hidruros, alquilos C_{1-12} , alquenos C_{2-12} , arilos C_{6-12} , alquil C_{7-20} arilos, alcoxis C_{1-12} , ariloxis C_{6-16} , alquil C_{7-18} ariloxis, fluoroalquilos C_{1-12} , fluoroarilos C_{6-12} e hidrocarburos C_{1-12} que contienen heteroátomos y derivados sustituidos de los mismos.
 En otro aspecto, la presente invención se refiere a un copolímero de etileno y alfa olefina, en el que el copolímero de etileno y alfa olefina cumple las siguientes condiciones:
- 20 una densidad de 0,927 g/cm³ o superior,
 un índice de fluidez (I_2) de 1 dg/min a 200 dg/min,
 un coeficiente de índice de fluidez (I_{21}/I_2) de 15 a 40,
 una distribución de los pesos moleculares M_w/M_n de 2 a 4,
 un valor de ESCR de 500 horas o mayor cuando se mide según la norma ASTM 1693/B en Igepal al 10%,
- 25 un valor de $T_{75}-T_{25}$ de 4 o superior en el que T_{25} es la temperatura a la cual se obtiene el 25% del polímero eluido
 y T_{75} es la temperatura a la cual se obtiene el 75% del polímero eluido en un experimento TREF, y
 un valor de F_{80} del 10% o superior, en el que F_{80} es la fracción del polímero que eluye por debajo de 80 °C, y un
 valor de M_{60}/M_{90} superior a 2, en el que M_{60} es el peso molecular de la fracción de polímero que eluye a 60 °C en un
 experimento TREF-LS y M_{90} es el peso molecular de la fracción de polímero que eluye a 90 °C en un experimento
 TREF-LS,
- 30 en el que el polímero se produce usando un catalizador de metalloceno seleccionado del grupo que consiste en:
 X_n de bis(n-propilciclopentadienil)hafnio,
 X_n de bis(n-butilciclopentadienil)hafnio,
 X_n de bis(n-pentilciclopentadienil)hafnio,
- 35 X_n de (n-propilciclopentadienil)(n-butilciclopentadienil)hafnio,
 X_n de bis[(2-trimetilsililetil)ciclopentadienil]hafnio,
 X_n de bis(trimetilsilil ciclopentadienil)hafnio,
 X_n de dimetilsililbis(n-propilciclopentadienil)hafnio,
 X_n de dimetilsililbis(n-butilciclopentadienil)hafnio,
- 40 X_n de bis(1-n-propil-2-metilciclopentadienil)hafnio,

X_n de (n-propilciclopentadienil)(1-n-propil-3-n-butilciclopentadienil)hafnio; y

en la que X_n se selecciona del grupo que consiste en iones de halógeno, hidruros, alquilos C_{1-12} , alquenos C_{2-12} , aros C_{6-12} , alquil C_{7-20} aros, alcoxis C_{1-12} , aroxis C_{6-16} , alquil C_{7-18} aroxis, fluoroalquilos C_{1-12} , fluoroaros C_{6-12} e hidrocarburos C_{1-12} que contienen heteroátomos y derivados sustituidos de los mismos.

5 **Breve descripción de los dibujos**

La FIGURA 1 presenta los resultados de TREF-LS obtenidos para la Muestra 1.

La FIGURA 2 presenta los resultados de TREF-LS obtenidos para la Muestra 2.

La FIGURA 3 presenta los resultados de TREF-LS obtenidos para la Muestra 3.

La FIGURA 4 presenta los resultados de TREF-LS obtenidos para la Muestra 4.

10 La FIGURA 5 presenta los resultados de TREF-LS obtenidos para la Muestra 5.

La FIGURA 6 presenta los resultados de TREF-LS obtenidos para la muestra comparativa, Muestra 6.

La FIGURA 7 es una representación esquemática de las variaciones de distribución de la composición.

Descripción detallada

15 Antes de dar a conocer y describir los presentes compuestos, componentes, composiciones y/o procedimientos, debe entenderse que, a menos que se indique de otra manera, la presente invención no está limitada a los compuestos, componentes, composiciones, reactivos, condiciones de reacción, ligandos, estructuras de metalocenos específicos, ya que estos pueden variar, a menos que se especifique de otra manera. Debe también entenderse que la terminología utilizada en el presente documento tiene como objetivo describir únicamente formas de realización particulares y no pretende ser limitante.

20 Debe observarse también que, como según se usan en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones, las formas singulares “un”, “una” y “el”, “la” incluyen las formas plurales a menos que se especifique de otra manera. Por consiguiente, por ejemplo, la referencia a “un grupo saliente” como en un resto “sustituido con un grupo saliente” incluye más de un grupo saliente, de manera que el resto pueden estar sustituido con dos o más de tales grupos. De manera similar, la referencia a “un átomo de halógeno” como en un resto “sustituido con un átomo de halógeno”
25 incluye más de un átomo de halógeno, de manera que el resto pueden estar sustituido con dos o más átomos de halógeno, la referencia a “un sustituyente” incluye unos o más sustituyentes, la referencia a “un ligando” incluye uno o más ligandos.

Las formas de realización de la presente invención se refieren a la producción de copolímeros de etileno y alfa olefina así como a la mejora en las propiedades del copolímero de etileno y alfa olefina resultante.

30 En otras formas de realización, la invención se refiere a los catalizadores de metaloceno y a los procedimientos de polimerización para producir un polietileno de metaloceno que tiene una densidad de $0,927 \text{ g/cm}^3$ o superior con una distribución de composición ortogonal.

En otros aspectos, las formas de realización dadas a conocer en el presente documento se refieren a un copolímero de etileno y alfa olefina que tiene una densidad de $0,927 \text{ g/cm}^3$ o superior con una distribución de la composición amplia.
35

Distribución de la composición

La distribución de la composición de un copolímero de etileno y alfa olefina se refiere a la distribución de comonomeros (ramificaciones de cadena corta) entre las moléculas que comprenden el polímero de polietileno. Los catalizadores de Ziegler-Natta y los catalizadores a base de cromo producen resinas con distribuciones de la
40 composición amplias (BCD). Estas resinas BCD a base de catalizadores de Ziegler-Natta y cromo se caracterizan además por una “incorporación convencional de comonomeros”. Por “incorporación convencional de comonomeros” se entiende que el comonomero se incorpora de manera predominante en las cadenas del peso molecular bajo. La figura 7 se proporciona para ilustrar más los conceptos presentados en esta sección.

Determinados catalizadores de metaloceno son capaces de producir resinas con distribuciones de la composición estrechas (NCD), en las que el contenido de comonomeros es aproximadamente uniforme entre las cadenas de
45 polímeros de diferentes pesos moleculares.

BOCD se refiere a una distribución de la composición ortogonal amplia en la que el comonomero se incorpora de manera predominante en las cadenas de peso molecular alto. La distribución de las ramificaciones de cadena corta pueden medirse, por ejemplo, utilizando fraccionamiento por aumento de la temperatura de elución (TREF) en
50 combinación con un detector de dispersión de luz (LS) para determinar el peso molecular promedio en peso de las

moléculas eluidas de la columna de TREF a una temperatura dada. La combinación de TREF y LS (TREF-LS) da información sobre la amplitud de la distribución de la composición y de si el contenido de comonomeros aumenta, disminuye o es uniforme a través de las cadenas de diferentes pesos moleculares.

- 5 En la Patente de EEUU N° 5.382.630, por ejemplo, se dan a conocer determinadas ventajas de una distribución la composición ortogonal amplia (BOCD) por las mejores propiedades físicas y el bajo contenido de extraíbles.

Los datos de TREF-LS informados en el presente documento fueron medidos usando un instrumento de TREF de tamaño analítico (Polymerchar, España), con una columna de las siguientes dimensiones: diámetro interno (DI) 7,8 mm y diámetro externo (DE) 9,53 mm y una longitud de columna de 150 mm. La columna se llenó con perlas de acero. Se cargaron 0,5 ml de una disolución del polímero al 6,4% (peso/volumen) en ortodichlorobenceno (ODCB) que contenía BHT 6 g/4 l en la columna y se enfrió desde 140 °C hasta 25 °C en una velocidad de enfriamiento constante de 1,0 °C/min. Posteriormente, se bombeó ODCB a través de la columna a un caudal de 1,0 ml/min, y se aumentó la temperatura de la columna a una velocidad de calentamiento constante de 2 °C/min para eluir el polímero. La concentración de polímero en el líquido eluido se detectó por medio de la medición de la absorción a un número de onda de 2857 cm⁻¹ usando un detector de infrarrojos. La concentración del copolímero de etileno-alfa olefina en el líquido eluido se calculó a partir de la absorción y representó gráficamente en función de la temperatura. El peso molecular del copolímero de etileno-alfa olefina en el líquido eluido se midió por dispersión de luz usando un detector de dispersión de luz Minidawn Tristar (Wyatt, CA, EEUU). El peso molecular también se representó gráficamente en función de temperatura.

La amplitud de la distribución de la composición está caracterizada por el valor de $T_{75} - T_{25}$, en el que T_{25} es la temperatura a la cual se obtiene el 25% del polímero eluido y T_{75} es la temperatura a la cual se obtiene el 75% del polímero eluido en un experimento TREF como se describe en el presente documento. La distribución de la composición está caracterizada además por el valor de F_{80} , que es la fracción de las moléculas de polímero que eluyen por debajo de 80 °C en un experimento TREF-LS como se describe en el presente documento. Un valor de F_{80} más alto indica una mayor fracción del comonomero, en la molécula de polímero. Una distribución de la composición ortogonal está definida por un valor de M_{60}/M_{90} que es superior a 1, en el que M_{60} es el peso molecular de la fracción del polímero que eluye a 60 °C en un experimento TREF-LS y M_{90} es el peso molecular de la fracción del polímero que eluye a 90 °C en un experimento TREF-LS como se describe en el presente documento.

Compuestos catalizadores de metalloceno

Los compuestos catalizadores de metalloceno según se describen en el presente documento incluyen los compuestos "semisándwich" y los compuestos "sándwich completo" que tienen uno o más ligandos Cp (ciclopentadienilo y ligandos isolobales al ciclopentadienilo) unidos a al menos un átomo metálico del Grupo 3 al Grupo 12, y uno o más grupos salientes unidos a al menos un átomo metálico. A continuación, en el presente documento, se hará referencia a estos compuestos como "metallocenos" o "componentes catalizadores de metalloceno". El componente catalizador de metalloceno puede estar soportado en un material de soporte, como se describe además a continuación, y puede estar soportado con o sin otro componente catalítico. En una forma de realización, el o los componentes catalizadores de metalloceno de la invención están representados por la fórmula (I):



en la que M es un átomo metálico seleccionado del grupo que consiste en los átomos de los Grupos 3 a 12 y los átomos del Grupo de lantánidos en una forma de realización. En otras formas de realización, M se puede seleccionar átomos de Ti, Zr y Hf. En otras formas de realización más, M es hafnio (Hf). Cada grupo saliente X está químicamente unido a M; cada grupo Cp está químicamente unido a M; y n es 0 o un número entero de 1 a 4, y 1 o 2 en una forma de realización particular.

Los ligandos Cp son uno o más anillos o sistemas de anillos, de los que al menos una porción incluye sistemas unidos por enlaces π , tales como los ligandos cicloalcadienilo y análogos heterocíclicos. Los ligandos Cp son diferentes de los grupos salientes unidos al compuesto catalizador en que no son altamente susceptibles a las reacciones de sustitución o de abstracción. Los ligandos representados por Cp^A y Cp^B en la fórmula (I) puede ser ligandos ciclopentadienilo iguales o diferentes o ligandos isolobales al ciclopentadienilo, de los cuales cualquiera o ambos pueden contener heteroátomos y cualquiera o ambos pueden estar sustituidos por al menos un grupo R. Ejemplos no limitantes de los grupos R sustituyentes incluyen los grupos seleccionados de radicales hidrógeno, alquilos, alquenos, alquinos, cicloalquilos, aros, acilos, aroilos, alcoxis, ariloxis, alquiltioles, dialquilaminas, alquilamidos, alcoxicarbonilos, ariloxicarbonilos, carbamoilos, alquil- y dialquil-carbamoilos, aciloxis, acilaminos, aroilaminos, y combinaciones de los mismos. En una forma de realización, Cp^A y Cp^B se seleccionan independientemente del grupo que consiste en ciclopentadienilo, indenilo, tetrahidroindenilo, fluorenilo, y los derivados sustituidos de cada uno. (Según se utiliza en el presente documento, el término "sustituido" significa que el grupo que sigue al término posee al menos un resto en lugar de uno o más hidrógenos en cualquier posición, cuyos restos se seleccionan de grupos tales como radicales halógeno (por ejemplo, Cl, F, Br), grupos hidroxilo, grupos carbonilo, grupos carboxilo, grupos amino, grupos fosfina, grupos alcoxi, grupos fenilo, grupos naftilo, grupos alquilo C_1 a C_{10} , grupos alqueno C_2 a C_{10} , y combinaciones de los mismos. Ejemplos de alquilos y aros sustituidos

incluyen, pero no se limitan a, radicales acilo, radicales alquilamino, radicales alcoxi, radicales ariloxi, radicales alquiltio, radicales dialquilamino, radicales alcoxycarbonilo, radicales ariloxycarbonilo, radicales carbamoilo, radicales alquil- y dialquilcarbamoilo, radicales aciloxi, radicales acilamino, radicales arilamino, y combinaciones de los mismos.).

- 5 En una forma de realización, cada grupo saliente X en la fórmula (I) anterior puede seleccionarse independientemente del grupo que consiste en iones halógeno, hidruros, alquilos C₁₋₁₂, alquenos C₂₋₁₂, arilos C₆₋₁₂, alquil C₇₋₂₀ arilos, alcoxis C₁₋₁₂, ariloxis C₆₋₁₆, alquil C₇₋₁₈ ariloxis, fluoroalquilos C₁₋₁₂, fluoroarilos C₆₋₁₂ e hidrocarburos C₁₋₁₂ que contienen heteroátomos, y derivados sustituidos de los mismos. Según se utiliza en el presente documento, la frase "grupo saliente" se refiere a uno o más restos químicos unidos al centro metálico del
- 10 componente catalítico, que puede abstraerse del componente catalítico por medio de un activador, produciendo de ese modo una especie activa para la polimerización o la oligomerización de olefinas. El activador se describe además a continuación.

- La estructura del componente catalizador de metaloceno puede presentarse en numerosas de formas, tales como las que se dan a conocer en, por ejemplo, la Patente de EEUU N° 5.026.798, la Patente de EEUU N° 5.703.187 y la
- 15 Patente de EEUU N° 5.747.406, incluyendo una estructura dimérica u oligomérica, tal como se da a conocer en, por ejemplo, la Patente de EEUU N° 5.026.798 y la Patente de EEUU N° 6.069.213. Otros incluyen los catalizadores descritos en las Solicitudes de Patente de EEUU N° US2005/0124487A1, US2005/0164875A1 y US2005/0148744. En otras formas de realización, el metaloceno puede estar formado con un átomo metálico de hafnio, tal como se describe en la Patente de EEUU 6.242.545.

- 20 En determinadas formas de realización, los componentes catalizadores de metaloceno descritos anteriormente pueden incluir sus isómeros estructurales, ópticos o enantioméricos (mezcla racémica), y, en una forma de realización, puede ser un enantiómero puro. Según se utiliza en el presente documento, un componente catalizador de metaloceno único, con puente, sustituido asimétricamente que tiene un isómero racémico y/o mesoisómero no constituye, en sí mismo, al menos dos componentes catalizadores de metaloceno diferentes, con puentes.

- 25 En una forma de realización, el catalizador de metaloceno contiene hafnio como átomo metálico. En otras formas de realización, al menos uno de los ligandos (restos unidos por enlaces pi) contiene un grupo ciclopentadienilo. En otras formas de realización, el metaloceno contiene un grupo saliente cloro. En otras formas de realización más, el metaloceno contiene un grupo saliente flúor. En otras formas de realización más, el metaloceno contienen un grupo saliente metilo.

- 30 En algunas formas de realización, el catalizador de metaloceno puede ser un X_n de bis(n-propilciclopentadienil)hafnio, X_n de bis(n-butilciclopentadienil)hafnio, X_n de bis(n-pentilciclopentadienil)hafnio, X_n de (n-propilciclopentadienil)(n-butilciclopentadienil)hafnio, X_n de bis[(2-trimetilsililetil)ciclopentadienil]hafnio, X_n de bis(trimetilsililciclopentadienil)hafnio, X_n de dimetilsililbis(n-propilciclopentadienil)hafnio, X_n de dimetilsililbis(n-butilciclopentadienil)hafnio, X_n de bis(1-n-propil-2-metilciclopentadienol)hafnio, X_n de (n-propilciclopentadienil)(1-n-propil-3-n-butilciclopentadienil)hafnio, o combinaciones de los mismos, en los que X_n es como se describió
- 35 anteriormente.

En otras formas de realización, el catalizador de metaloceno puede ser un dicloruro de bis(n-propilciclopentadienil)hafnio, un difluoruro de bis(n-propilciclopentadienil)hafnio, o un dimetil bis(n-propilciclopentadienil)hafnio.

40 **Activador y procedimientos de activación para los compuestos catalizadores de metaloceno**

- El término "activador" se define como cualquier compuesto o componente que puede activar un compuesto catalizador de tipo metaloceno del metal de transición según se describió anteriormente, por ejemplo, un ácido de Lewis o un activador iónico no-coordinante o activador ionizante o cualquier otro compuesto que pueda convertir un
- 45 componente catalizador de metaloceno neutro en un catión de metaloceno. Dentro del alcance de la presente invención está la utilización de alumoxano o alumoxano modificado como activador y/o también activadores ionizantes, neutros o iónicos, tales como el tetraquis(pentafluorofenil)-boro tri-(n-butil)-amonio o un precursor del metaloide boro de tris-perfluorofenilo que ioniza el compuesto metalocénico neutro. Un activador de preferencia usado con las composiciones de catalizadores de la presente invención es el metilaluminoxano ("MAO"). El activador MAO puede estar asociado con, o unido a, un soporte, ya sea en asociación con el componente catalizador (por
- 50 ejemplo, metaloceno) o separado del componente catalizador, tal como está descrito por Gregory G. Hlatky, Heterogeneous Single-Site Catalysts for Olefin Polymerization, 100(4) CHEMICAL REVIEWS 1347-1374 (2000).

- Existe una diversidad de procedimientos para preparar el alumoxano y los alumoxanos modificados, cuyos ejemplos no limitantes están descritos en las Patentes de EEUU N° 4.665.208, 4.952.540, 5.091.352, 5.206.199, 5.204.419, 4.874.734, 4.924.018, 4.908.463, 4.968.827, 5.308.815, 5.329.032, 5.248.801, 5.235.081, 5.157.137, 5.103.031,
- 55 5.391.793, 5.391.529, 5.693.838 y las publicaciones europeas EP-A-0 561 476, EP-B1-0 279 586 y EP-A-0 594 218, y en la publicación PCT WO 94/10180.

Los compuestos ionizantes pueden contener un protón activo, o algún otro catión asociado pero no coordinado o sólo holgadamente coordinado al ión remanente del compuesto ionizante. Tales compuestos están descritos en las

publicaciones europeas EP-A-0 570 982, EP-A-0 520 732, EP-A-0 495 375, EP-A-0 426 637, EP-A-500 944, EP-A-0 277 003 y EP-A-0 277 004, y las patentes de los EEUU N° 5.153.157, 5.198.401, 5.066.741, 5.206.197, 5.241.025, 5.387.568, 5.384.299 y 5.502.124. La invención contempla también combinaciones de activadores, por ejemplo, los alumoxanos y activadores ionizantes combinados, véase por ejemplo, las publicaciones PCT WO 94/07928 y WO 95/14044 así como las Patentes de EEUU N° 5.153.157 y 5.453.410.

Procedimiento de soporte

Un soporte también puede estar presente como parte del sistema catalizador de la presente invención. Los soportes, procedimientos de soporte, modificación y activación de los soportes para catalizadores de sitio único tales como los metalocenos se analizan en, por ejemplo, 1 METALLOCENE-BASED POLYOLEFINS 173-218 (J. Scheirs & W. Kaminsky eds., John Wiley & Sons, Ltd. 2000). Los términos “soporte” o “vehículo”, según se utilizan en el presente documento, son intercambiables y pueden hacer referencia a cualquier material de soporte, incluidos materiales de soporte inorgánicos u orgánicos. En una forma de realización, el material de soporte puede ser un material de soporte poroso. Ejemplos no limitantes de materiales de soporte incluyen óxidos inorgánicos y cloruros inorgánicos, y en particular materiales tales como el talco, arcilla, sílice, alúmina, magnesita, circonia, óxidos de hierro, boria, óxido de calcio, óxido de cinc, óxido de bario, toria, gel de fosfato de aluminio y polímeros tales como polivinilcloruro y poliestireno sustituido, soportes orgánicos funcionalizados o reticulados tales las poliolefinas de poliestireno y divinil benceno o compuestos poliméricos y mezclas de los mismos, y el grafito, en cualquiera de sus diversas formas.

Los vehículos deseables son los óxidos inorgánicos, que incluyen los óxidos de los Grupos 2, 3, 4, 5, 13 y 14 y los cloruros. Los materiales de soporte incluyen la sílice, alúmina, sílice-alúmina, cloruro de magnesio, grafito y las mezclas de los mismos en una forma de realización. Otros soportes útiles incluyen magnesita, óxido de titanio, circonia, montmorillonita (como se describe en el documento EP0511665B1) y fillosilicato. En otras formas de realización, se pueden usar combinaciones de los materiales de soporte, incluidas, pero no limitadas a, combinaciones tales como sílice-cromo, sílice-alúmina y sílice-óxido de titanio. Otros materiales de soporte pueden incluir los polímeros acrílicos porosos descritos en el documento EP0767184B1.

El sistema catalizador de la invención puede fabricarse y utilizarse de varias formas diferentes. En una forma de realización, el catalizador no tiene soporte, de preferencia está en forma líquida tal como se describe en las Patentes de EEUU N° 5.317.036 y 5.693.727 y la publicación europea EP-A-0593083. En la forma de realización de preferencia, el sistema catalizador de la invención tiene soporte. Ejemplos de soporte del sistema catalizador utilizado en la invención están descritos en las Patentes de EEUU N° 4.701.432, 4.808.561, 4.912.075, 4.925.821, 4.937.217, 5.008.228, 5.238.892, 5.240.894, 5.332.706, 5.346.925, 5.422.325, 5.466.649, 5.466.766, 5.468.702, 5.529.965, 5.554.704, 5.629.253, 5.639.835, 5.625.015, 5.643.847 y 5.665.665, 5.468.702, 6.090.740 y las publicaciones PCT WO 95/32995, WO 95/14044, WO 96/06187 y WO 97/02297.

En otra forma de realización, el sistema catalizador de la invención contiene un ligando unido a polímero como se describe en la Patente de EEUU N° 5.473.202. En una forma de realización, el sistema catalizador de la invención está deshidratado por aspersión tal como se describe en la Patente de EEUU N° 5.648.310. En una forma de realización, el soporte de la invención está funcionalizado tal como se describe en la publicación europea EP-A-0802203 o al menos un sustituyente o grupo saliente está seleccionado tal como se describe en la Patente de EEUU N° 5.688.880.

En otra forma de realización de la invención, el sistema catalizador con soporte de la invención incluye un agente antiestático o modificador de superficies, por ejemplo, los descritos en la Patente de EEUU N° 5.283.278 y la publicación PCT WO 96/11960.

Un procedimiento de preferencia para producir el catalizador de la invención puede encontrarse en los documentos WO 96/00245 y WO 96/00243.

Procedimiento de polimerización

El procedimiento de polimerización de la presente invención se puede realizar usando cualquier procedimiento adecuado, tal como, por ejemplo, la polimerización en solución, suspensión, presión elevada y fase gaseosa. Un procedimiento particularmente deseable para producir los polímeros de poliolefina según la presente invención es un procedimiento de polimerización en fase gaseosa que utiliza de preferencia un reactor de lecho fluido. Un reactor de este tipo, y los medios para hacer funcionar el reactor, están descritos en, por ejemplo, las Patentes de EEUU N° 3.709.853; 4.003.712; 4.011.382; 4.302.566; 4.543.399; 4.882.400; 5.352.749; 5.541.270; el documento EP-A-O 802 202 y la Patente de Bélgica N° 839.380. Estas patentes dan a conocer procedimientos de polimerización en fase gaseosa en los que el medio de polimerización está agitado o fluidizado mecánicamente por flujo continuo del diluyente y el monómero en fase gaseosa.

Otros procedimientos en fase gaseosa contemplados por el procedimiento de la invención incluyen los procedimientos de polimerización en serie o multietapas. También, los procedimientos en fase gaseosa contemplados por la invención incluyen los descritos en los Patentes de EEUU N° 5.627.242, 5.665.818 y 5.677.375, y publicaciones europeas EP-A-O 794 200, EP-B1-0 649 992, EP-A-O 802 202 y EP-B-634421.

En general, el procedimiento de polimerización puede ser un procedimiento continuo en fase gaseosa, tal como un procedimiento de lecho fluido. Un reactor de lecho fluido para uso en el procedimiento de la presente invención tiene típicamente una zona de reacción y zonas denominadas de reducción de la velocidad. La zona de reacción incluye un lecho de las partículas de polímero en formación, partículas de polímero formadas y una cantidad pequeña de partículas de catalizador fluidizadas por el flujo continuo del diluyente y el monómero en fase gaseosa para eliminar el calor de polimerización a través de la zona de reacción. El gas que sale de la zona de reacción se hace pasar por la zona de reducción de la velocidad en la que las partículas arrastradas se dejan sedimentar de nuevo en el lecho de partículas. Las partículas más finas y el polvo arrastrados se pueden eliminar en un ciclón y/o un filtro fino. El gas se hace pasar a través de un intercambiador de calor en el que se elimina el calor de polimerización, se comprime en un compresor y posteriormente es devuelto a la zona de reacción. Opcionalmente, una parte de los gases recirculados se pueden enfriar y comprimir para formar líquidos que aumentan la capacidad de eliminación de calor de la corriente de gas circulante cuando vuelve a ingresar a la zona de reacción. El caudal adecuado de gas se puede determinar fácilmente por simple experimentación. La recuperación del monómero gaseoso a la corriente de gas circulante se realiza a una velocidad igual a la velocidad en la que el producto polimérico particulado y el monómero asociado al mismo se retiran del reactor, y la composición del gas que pasa a través del reactor se ajusta para mantener esencialmente una composición gaseosa en estado de equilibrio dentro de la zona de reacción.

El procedimiento de la presente invención es adecuado para la producción de homopolímeros de olefinas, incluido etileno, y/o copolímeros y terpolímeros de olefinas, incluidos los polímeros que comprenden etileno y al menos una o más olefinas diferentes. Las olefinas pueden ser alfa olefinas, tales como propileno, butano, hexeno, o mezclas de los mismos. Las olefinas, por ejemplo, pueden contener desde 2 hasta 16 átomos de carbono en una forma de realización; etileno y un comonómero que comprende desde 3 hasta 12 átomos de carbono en otra forma de realización; etileno y un comonómero que comprende desde 4 hasta 10 átomos de carbono en otra forma de realización; y etileno y un comonómero que comprende desde 4 hasta 8 átomos de carbono en otra forma de realización.

Otros monómeros útiles en el procedimiento descrito en el presente documento incluyen los monómeros etilénicamente insaturados, las diolefinas que tienen de 4 a 18 átomos de carbono, los dienos conjugados o no conjugados, los polienos, los monómeros vinílicos y las olefinas cíclicas. Ejemplos no limitantes de monómeros útiles en la invención pueden incluir el norborneno, el norbornadieno, el isobutileno, el isopreno, el vinilbenzociclobutano, los estirenos, el estireno sustituido con alquilo, el etilideno norborneno, el dicitropentadieno y el ciclopenteno. En otra forma de realización del procedimiento descrito en el presente documento, el etileno o el propileno pueden polimerizarse con al menos dos diferentes comonómeros, uno de los cuales puede ser opcionalmente un dieno, para formar un terpolímero.

En una forma de realización, el contenido de alfa olefina incorporado en el copolímero puede ser inferior al 30 % en moles en total; inferior al 20 % en moles en otras formas de realización e inferior al 10 % en moles en otras formas de realización más. El término "polietileno" cuando se utiliza en el presente documento, se utiliza genéricamente para referirse a cualquiera o a todos los polímeros que comprenden etileno descritos anteriormente.

A menudo se usa gas hidrógeno en la polimerización de olefinas para controlar las propiedades finales de la poliolefina. Usando el sistema catalizador de la presente invención, se sabe que al aumentar la concentración (presión parcial) de hidrógeno puede aumentar el coeficiente de índice de fluidez y/o el índice de fluidez (MI) de la poliolefina generada. Por consiguiente, se puede influir en el MFI o MI por medio de la concentración de hidrógeno. La cantidad de hidrógeno en la polimerización se puede expresar como una relación molar con respecto al monómero polimerizable total, por ejemplo, etileno, o a una mezcla de etileno y hexeno o propileno. La cantidad de hidrógeno utilizada en los procedimientos de polimerización de la presente invención es una cantidad necesaria para alcanzar el MFI o el MI deseado de la resina de poliolefina final.

Además, en determinadas formas de realización, el procedimiento de polimerización puede incluir dos o más reactores. Tales sistemas de polimerización industriales están descritos en, por ejemplo, 2 METALLOCENE-BASED POLYOLEFINS 366-378 (John Scheirs & W. Kaminsky, eds. John Wiley & Sons, Ltd. 2000); en la Patente de EEUU N° 5.665.818, la Patente de EEUU N° 5.677.375 y en el documento EP-A-O 794 200.

En una forma de realización, el o los reactores en un procedimiento de polimerización en fase gaseosa o de lecho fluido pueden tener una presión en el intervalo de 0,7 a 70 bares (de 10 a 1000 psia); y en otra forma de realización, una presión en el intervalo de 14 a 42 bares (de 200 a 600 psia). En una forma de realización, el o los reactores pueden tener una temperatura en el intervalo de 10 °C a 150 °C; y en otra forma de realización de 40 °C a 125 °C. En una forma de realización, la temperatura del reactor puede ajustarse para que funcione a la temperatura más alta factible teniendo en cuenta la temperatura de sinterización del polímero en la reacción. En una forma de realización, la velocidad superficial del gas en el o los reactores puede variar desde 0,2 hasta 1,1 metros/segundo (0,7 a 3,5 pies/segundo); y desde 0,3 hasta 0,8 metros/segundo (1,0 a 2,7 pies/segundo) en otra forma de realización.

En otra forma de realización de la invención, el procedimiento de polimerización es un procedimiento continuo en fase gaseosa que incluye las etapas de: (a) introducir el etileno y al menos otro monómero(s) de alfa olefina en el reactor; (b) introducir el sistema catalizador soportado; (c) retirar una corriente de reciclado del reactor; (d) enfriar la corriente de reciclado; (e) introducir en el reactor más monómeros para sustituir los monómeros polimerizados; (f)

reintroducir la corriente de reciclado o una porción de la misma en el reactor; y (g) retirar un producto polimérico del reactor.

En formas de realización de la invención, una o más olefinas, olefinas C₂ a C₃₀ o alfa olefinas, incluyendo etileno o propileno o sus combinaciones, pueden ser prepolimerizadas en presencia de los sistemas catalizadores de metaloceno descritos anteriormente antes de la polimerización principal. La prepolimerización puede llevarse a cabo por lotes o de manera continua en fase gaseosa, en solución o suspensión, incluyendo a presiones elevadas. La prepolimerización puede tener lugar con cualquier monómero o combinación de olefinas y/o en presencia de cualquier agente de control del peso molecular tal como el hidrógeno. Para ejemplos de procedimientos de prepolimerización, véase las Patentes de EEUU N 4.748.221, 4.789.359, 4.923.833, 4.921.825, 5.283.278 y 5.705.578 y la publicación europea EP-B-0279 863 y la publicación PCT WO 97/44371.

La presente invención no está limitada a ningún tipo específico de reacción de polimerización en fase fluida o gaseosa y puede llevarse a cabo en un único reactor o en varios reactores, tal como en dos o más reactores en serie. En formas de realización, la presente invención se puede llevar a cabo en polimerizaciones en lecho fluido (que puede agitarse mecánicamente y/o fluidizarse con gas), o con las que utilizan una fase gaseosa, similar a las descritas anteriormente. Además de los muy conocidos procedimientos de polimerización en fase gaseosa convencionales, está dentro del alcance de la presente invención la posibilidad de usar "modo condensado", incluyendo la función de "modo de condensación inducida" y "monómero líquido" de una polimerización en fase gaseosa.

Las formas de realización de la presente invención pueden utilizar una polimerización del modo condensado, tales como los dados a conocer en las Patentes de EEUU N° 4.543.399; 4.588.790; 4.994.534; 5.352.749; 5.462.999; y 6.489.408. Los procedimientos del modo condensado pueden ser utilizados para conseguir mayor capacidad de enfriamiento y, por lo tanto, mayor productividad del reactor. Además de los líquidos condensables del procedimiento de polimerización en sí mismo, pueden introducirse otros líquidos condensables inertes a la polimerización para inducir una operación del modo condensado, tal como por los procedimientos descritos en la Patente de EEUU N° 5.436.304.

Otras formas de realización de la presente invención pueden también utilizar un modo de polimerización de monómero líquido tales como los dados a conocer en la Patente de EEUU N° 5.453.471; el documento de EEUU N° de serie 08/510.375; el documento PCT 95/09826 (EEUU) y el documento PCT 95/09827 (EEUU). Al funcionar en el modo de monómero líquido, el líquido puede estar presente a lo largo de todo el lecho de polímero a condición de que el monómero líquido presente en el lecho se adsorba sobre o en la materia sólida particulada presente en el lecho, tal como el polímero que se está produciendo o material inerte particulado (por ejemplo, negro de carbono, sílice, arcilla, talco y mezclas de los mismos), a condición de que no haya una cantidad sustancial de monómero líquido libre presente. El funcionamiento en un modo de monómero líquido también puede hacer posible la producción de polímeros en un reactor de fase gaseosa usando monómeros que tienen temperaturas de condensación mucho más altas que las temperaturas a las que se producen las poliolefinas convencionales.

En una forma de realización, una técnica de polimerización útil puede ser la polimerización en forma de partículas o un procedimiento en suspensión en el que la temperatura se mantiene por debajo de la temperatura a la que el polímero pasa a formar una disolución. Otros procedimientos en suspensión incluyen los que utilizan un reactor de bucle y los que utilizan una pluralidad de reactores con agitación en serie, en paralelo, o combinaciones de los mismos. Ejemplos no limitantes de los procedimientos en suspensión incluyen los procedimientos de bucle continuo o en tanque agitado. También, otros ejemplos de procedimientos en suspensión están descritos en la Patente de EEUU N° 4.613.484 y en 2 METALLOCENE-BASED POLYOLEFINS 322-332 (2000).

En una forma de realización, un procedimiento de polimerización en suspensión generalmente utiliza presiones en el intervalo comprendido entre 1 y 50 bares e incluso superiores, y temperaturas en el intervalo de 0 °C a 120 °C. En una polimerización en suspensión, se forma una suspensión del polímero sólido, particulado en un medio diluyente de polimerización líquido en el que se añade el etileno y los comonómeros y a menudo hidrógeno junto con el catalizador. La suspensión, incluyendo el diluyente, se retira de manera intermitente o continua del reactor donde los componentes volátiles se separan del polímero y se reciclan, opcionalmente después de una destilación, al reactor. El diluyente líquido utilizado en el medio de polimerización es típicamente un alcano que tiene de 3 a 7 átomos de carbono; en una forma de realización, el alcano puede ser un alcano ramificado. El medio utilizado debe ser líquido bajo las condiciones de polimerización y relativamente inerte. Cuando se usa un medio de propano, se debe hacer funcionar el procedimiento por encima de la temperatura y la presión críticas del diluyente de la reacción. En una forma de realización, se utiliza un medio de hexano o de isobutano.

En una forma de realización del procedimiento de la invención, se puede hacer funcionar el procedimiento en suspensión o en fase gaseosa en presencia de un sistema catalizador de tipo metalocénico y en ausencia, o esencialmente exento, de cualquier eliminador, tal como trietilaluminio, trimetilaluminio, tri-isobutilaluminio y tri-n-hexilaluminio y cloruro de dietil aluminio, dibutil cinc. Por "esencialmente exento" se entiende que estos compuestos no se añaden deliberadamente al reactor o a cualquier componente del reactor, y si están presentes, lo están en el reactor en cantidades inferiores a 1 ppm.

Como se indicó anteriormente, el procedimiento de polimerización de la presente invención puede llevarse a cabo usando un procedimiento en disolución. Ejemplos no limitantes de procedimientos en disolución se describen en, por ejemplo, las Patentes de EEUU N° 4.271.060, 5.001.205, 5.236.998, y 5.589.555.

En otra forma de realización, uno o todos los catalizadores se combinan con hasta un 15 por ciento en peso de un compuesto metal-ácido graso, tal como, por ejemplo, un estearato de aluminio, en base al peso del sistema catalizador (o sus componentes), tal como se da a conocer en, por ejemplo, las Patentes de EEUU N° 6.300.436 y 5.283.278. Otros metales adecuados incluyen los distintos metales del Grupo 2 y de los Grupos 5-13. En otra forma de realización, se alimenta el reactor con una disolución del compuesto ácido graso-metal. En otra forma de realización, el compuesto ácido graso-metal se mezcla con el catalizador y carga en el reactor por separado. Estos agentes pueden mezclarse con el catalizador o pueden cargarse en el reactor en una disolución o suspensión con o sin el sistema catalizador o sus componentes.

En algunas formas de realización, para un reactor de lecho fluido en fase gaseosa, la temperatura del reactor del procedimiento de lecho fluido puede ser la temperatura más alta que es factible teniendo en cuenta la temperatura de adherencia del producto de poliolefina dentro del reactor y la acumulación de depósitos que se puede presentar en el reactor o en la(s) línea(s) de reciclado.

Polímero

En una clase de formas de realización, los polímeros dados a conocer en el presente documento pueden tener un índice de fluidez (MI) o (I_2) medido según la norma ASTM-D-1238-E (190 °C, 2,16 kg de peso) en el intervalo de 0,01 dg/min a 1000 dg/min. En otras formas de realización, el polímero puede tener un MI en el intervalo de 0,01 dg/min a 200 dg/min; de 0,1 dg/min a 200 dg/min en otras formas de realización; y de 1 dg/min a 200 dg/min en otras formas de realización más.

En cualquiera de las formas de realización descritas en el presente documento, los polímeros dados a conocer en el presente documento pueden tener un coeficiente de índice de fluidez (MFR) (I_{21}/I_2 , donde I_{21} se mide por ASTM-D-1238-F, a 190 °C, 21,6 kg de peso) de 5 a 300; de 10 a menos de 100 en otras formas de realización; de 15 a 50 en otras formas de realización más; y de 15 a 40 en otras formas de realización más.

En cualquiera de las formas de realización descritas en el presente documento, los polímeros descritos en el presente documento pueden tener típicamente una relación de peso molecular promedio en peso al peso molecular promedio en número (M_w/M_n) de más de 1,5 a 5, particularmente de más de 2 a 4,0, de más preferencia de más de 2,2 a menos de 3,5.

Extraíbles con hexano

En una clase de formas de realización, el contenido de extraíbles con hexano puede ser inferior al 1,75 por ciento; inferior al 1,5 por ciento en otras formas de realización; inferior al 1,0 por ciento en otras formas de realización más, e inferior al 0,5 por ciento en otras formas de realización más. Los datos informados están medidos según la norma ASTM D-5227.

Punto de fusión por DSC

En cualquiera de las formas de realización descritas en el presente documento, las mediciones de calorimetría diferencial de barrido (DSC) se pueden realizar en un sistema de análisis térmico Perkin Elmer System 7. Los datos informados son datos de la segunda fusión medidos según la norma ASTM 3418.

ESCR

La ESCR se midió según la Condición A de ASTM D-1693 (ASTM D-1693/A) y la Condición B de ASTM D-1693 (ASTM D-1693/B). Para cada condición, las mediciones se llevaron a cabo en Igepal al 10% y al 100%. En formas de realización, los polímeros descritos en el presente documento tienen un valor de ESCR de 100 horas o superior cuando se mide según ASTM 1693/B en Igepal al 10%. En otras formas de realización, los polímeros descritos en el presente documento tienen un valor de ESCR de 250 horas o superior y en otras formas de realización más, los polímeros descritos en el presente documento tienen un valor de ESCR de 500 horas o superior, cuando se mide según ASTM D-1693/B en Igepal al 10%.

En una clase de formas de realización, se ha encontrado que las resinas producidas con los catalizadores de metaloceno descritos en el presente documento que tienen una distribución de la composición ampliada caracterizada por tener un valor de $T_{75} - T_{25}$ más alto y una fracción F_{80} más alta poseen sustancialmente mejor ESCR que las calidades comparables con una distribución de la composición más estrecha. Las calidades de polietileno descritas en el presente documento pueden tener ESCR superior a 500 horas cuando se mide según ASTM D-1693/B con mediciones realizadas en Igepal al 100%. Más detalles sobre las formas de realización resultarán evidentes a partir de los ejemplos que se presentan a continuación.

Densidad

En cualquiera de las formas de realización descritas en el presente documento, la densidad de los polímeros puede ser de 0,927 g/cm³ o superior. En otras formas de realización, la densidad está entre 0,927 g/cm³ y 0,965 g/cm³ y en otras formas de realización más entre 0,935 g/cm³ y 0,965 g/cm³. La densidad se mide según la norma ASTM D 1505-03.

Índice de fluidez

I₂₁ se mide según ASTM-D-1238-F (190 °C, 21,6 kg de peso).

I₅ se mide según ASTM-D- 1238-G (190 °C, 5 kg de peso).

I₂ se mide según ASTM-D-1238-E (190 °C, 2,16 kg de peso).

- 10 Las poliolefinas de la presente invención pueden ser mezcladas con otros polímeros y/o aditivos para formar composiciones que a continuación pueden utilizarse en artículos de fabricación. Los aditivos apropiados, los procedimientos para añadirlos y los procedimientos de mezclado son conocidos por el experto en la técnica.

- 15 Los polímeros producidos pueden contener además aditivos tales como agentes deslizantes, antibloque, antioxidantes, pigmentos, cargas, antiniebla, estabilizadores UV, antiestáticos, coadyuvantes de procesamiento del polímero, neutralizadores, lubricantes, tensioactivos, pigmentos, colorantes y agentes de nucleación. Los aditivos preferidos incluyen el dióxido de silicio, la sílice sintética, el dióxido de titanio, el polidimetilsiloxano, el carbonato de calcio, los estearatos metálicos, el estearato de calcio, el estearato de cinc, el talco, BaSO₄, la tierra de diatomeas, cera, negro de carbono, aditivos ignífugadores, resinas de bajo peso molecular, resinas de hidrocarburos y perlas de vidrio. Los aditivos pueden estar presentes en las cantidades típicamente eficaces muy conocidas en la técnica, tales como 0,001 % en peso a 10 % en peso.

- 25 La poliolefina y las composiciones de poliolefina resultantes pueden ser procesadas además por cualquier medio adecuado tal como el calandrado, la fundición, el revestimiento, la composición, la extrusión, la formación de espuma; todas las formas de moldeo que incluyen el moldeo por compresión, el moldeo por inyección, el moldeo por soplado, el moldeo rotativo (el rotomoldeo) y el moldeo por transferencia; el soplado o colado de películas y todos los procedimientos de formación de películas para conseguir, por ejemplo, la orientación uniaxial o biaxial; la termoconformación, así como la laminación, el conformado por pultrusión, protusión, reducción de estiramiento, spinbonding, hilado por fusión, soplado por fusión y otras formas de conformación de fibras y telas no tejidas, y combinaciones de los mismos. Los artículos rotomoldeados típicos incluyen grandes recipientes para transportar líquidos, tambores, depósitos agrícolas y partes de gran formato tales como canoas o grandes juguetes de patio. Los artículos moldeados por inyección típicos incluyen los artículos para el hogar, recipientes de paredes delgadas y las tapas para recipientes.

- 30 Estas y otras formas de técnicas de procesamiento adecuadas se describen en, por ejemplo, PLASTICS PROCESSING (Radian Corporation, Noyes Data Corp. 1986).

EJEMPLOS

- 35 Debe comprenderse que aunque la invención ha sido descrita conjuntamente con las formas de realización específicas de la misma, la anterior descripción está destinada a ilustrar y no limita el alcance de la invención. Otros aspectos, ventajas y modificaciones resultarán evidentes para los expertos en la técnica a la que pertenece la invención.

- 40 Por consiguiente, los siguientes ejemplos se presentan para proporcionar a los expertos en la técnica una divulgación y una descripción completa de cómo llevar a cabo y usar los compuestos de la invención, y no pretenden limitar el alcance de lo que los inventores consideran su invención.

Ejemplo 1

Mayor ESCR debido a la distribución de la composición ampliada ortogonal

Polimerización

- 45 Los copolímeros de etileno/1-hexeno se produjeron de acuerdo con el siguiente procedimiento general. La composición catalítica estaba compuesto por el catalizador de metaloceno dimetil bis(n-propilciclopentadienil)hafnio con metilaluminoxano con soporte de sílice, la proporción Al:Hf era de 80:1 a 130:1, disponible en el comercio de Univation Technologies, LLC, Houston, TX. La composición catalítica se inyectó seca en un reactor de polimerización de lecho fluido en fase gaseosa. Más particularmente, la polimerización se llevó a cabo en un reactor de lecho fluido en fase gaseosa de 2590 mm de diámetro a una presión total de aproximadamente 1720 kPa. El peso del lecho del reactor era de aproximadamente 17.000 kg. El gas fluidificante que comprendía etileno, hidrógeno, 1-hexeno y nitrógeno se hizo pasar a través del lecho a una velocidad de aproximadamente 0,6 m por segundo. El gas fluidificante que salía del lecho entraba a una zona de extracción de la resina situada en el parte

superior del reactor. El gas fluidificante entraba a continuación a un bucle de reciclado y pasaba a través de un ciclo compresor de gas e intercambiador de calor refrigerado por agua. La temperatura del agua del lado de la carcasa se ajustaba para mantener la temperatura de la reacción en el valor especificado. El etileno, el hidrógeno, el 1-hexeno y el nitrógeno se incorporaban al bucle de circulación de gas inmediatamente contracorriente del compresor en cantidades suficientes para mantener las concentraciones de gas deseadas. La Tabla 1 resume las concentraciones de gas y las condiciones del reactor durante las polimerizaciones.

Las concentraciones de gas se midieron por medio de un analizador de la fracción vapor en línea. El producto (partículas de polietileno) se retiraba del reactor en modo discontinuo y pasaba a un recipiente de purgado antes de ser transferido a un recipiente del producto. El catalizador residual y el activador en la resina se desactivaron en el tambor del producto con una purga de nitrógeno húmedo. La Tabla 1 resume las concentraciones de gas y las condiciones del reactor durante las polimerizaciones. La "relación de flujo de C_6/C_2 ("FR")" es la relación de los kilogramos (libras) de comonomero 1-hexeno incorporados a los kilogramos (libras) de etileno incorporados al reactor, mientras que la relación C_6/C_2 es la relación de la concentración de gas de moles de 1-hexeno en el gas del ciclo a la concentración de gas de moles de etileno en el gas del ciclo. La relación C_6/C_2 se obtiene de un analizador de la fracción vapor del gas del ciclo, mientras que la relación de flujo C_6/C_2 proviene de alguna medición del flujo de masas. El gas del ciclo es el gas en el reactor, y se mide de una toma del bucle de recirculación alrededor del reactor. Las relaciones informadas en la Tabla 1 son de las concentraciones de gas en el reactor. Las relaciones C_6/C_2 son promedios del funcionamiento. El STY informado en la Tabla 1 es el rendimiento de espacio-tiempo, el SGV es la velocidad del gas superficial, y el APS es el tamaño de partícula promedio del polímero resultante. La Tabla 2 resume las propiedades del polietileno resultante. La resina comparativa es una resina industrial (SURPASS™), disponible de Nova Chemicals.

Tabla 1. Polimerización en fase gaseosa de etileno y 1-hexeno con el catalizador dimetil bis-(n-propilciclopentadienil) hafnio.

	Muestra 1	Muestra 2
Parámetro		
Temperatura, °C	77	77
Presión parcial C_2 mPa absoluto (psia)	1-64 (234)	1-53 (219)
Presión del reactor, medición mPa (psig)		
SGV, ms^{-1} (fps)	1-175 (250)	1-79 (256)
Isopentano, % en moles	0-67 (2,2)	0-67 (2,20)
C_6 % en moles	5,0	10,6
C_6/C_2	0,58	0,738
FR C_6/C_2 g/g (lb/lb)	0,0065	0,0091
H_2 ppm	0,022	0,0369
H_2 ppm/ C_2 % en moles	309	370
Punto de condensación, °C	3,51	4,58
STY	29,6	30,7
	5,4	6,82
Productividad, alimentación, g/g	7283	13318
I_2 , dg/min	6,03	6,50
I_{21}/I_2	17,26	21,1
Densidad, g/cm^3	0,9404	0,9383
APS, mm	0,0285	0,03

Tabla 2. Propiedades de las muestras 1, 2 y la muestra comparativa 6.

	Muestra 1	Muestra 2	Muestra comparativa (Nova Surpass)
Parámetro			
I₂ (dg/min)	6,03	6,50	5,3
I₂₁ (dg/min)	104,16	137,3	121,16
MFR (I₂₁/I₁)	17,26	21,1	23,3
Densidad (g/cm³)	0,9404	0,9383	0,939
Mn	32.673	29.498	24.207
Mw	70.7311	71.989	75.772
Mz	131.887	165.927	189.993
Mw/Mn	2,16	2,44	3,13
Temperatura de fusión máxima por DSC (°C)	127,3	125,1	124,9
T₇₅-T₂₅ (°C)	2,45	5,3	4,20
F₈₀	7,4%	11,75%	0%
M₆₀/M₉₀	4,6	2,89	DC convencional
Extraíbles con hexano	-	0,2	No medido
ESCR (Condición B, Igepal al 10%)	112 horas	> 1000 horas	82 horas
ESCR (Condición B, Igepal al 100%)	247 horas	> 1000 horas	575 horas
ESCR (Condición A, Igepal al 10%)	12 horas	35 horas	11 horas
ESCR (Condición A, Igepal al 100%)	94 horas	> 1000 horas	157 horas

Ambas muestras 1 y 2 fueron producidas con las formas de realización del catalizador de metalloceno descrito en el presente documento y tienen una distribución de la composición ortogonal como queda evidenciado por el valor de M₆₀/M₉₀ superior a 2. La muestra 2 fue producida con una distribución de la composición más amplia como queda evidenciado por el valor más alto de T₇₅ - T₂₅, una mayor fracción de temperatura baja como queda evidenciado por el valor de F₈₀ más alto, dando ambos como resultado ESCR significativamente mejorada. Las condiciones del reactor para ambas resinas se presentan en la Tabla 1. Los valores T₇₅-T₂₅, valores F₈₀ y ESCR se presentan en la Tabla 2 junto con otras propiedades. Los datos de TREF-LS para ambas muestras se presentan en las Figuras 1 y 2, respectivamente.

También se muestra en la tabla 2 una muestra comparativa (SURPASS™, disponible de Nova Chemicals) de índice de fluidez, densidad y valor de T₇₅ - T₂₅ similares a la Muestra 2. La muestra comparativa tiene una distribución de la composición convencional y no tiene fracción de temperatura baja. Los datos de TREF-LS para la muestra comparativa se muestran en la Figura 6.

Sin tener la intención de estar ligados a la teoría, los inventores ofrecen la siguiente explicación para la mayor ESCR de la Muestra 2. Durante mucho tiempo se ha reconocido en la técnica que la presencia de cadenas de peso molecular alto que contienen la mayor parte del comonomero proporciona las propiedades de tenacidad aumentada, especialmente la ESCR. El valor de F₈₀ alto en la Muestra 2 es una prueba para tal fracción con un contenido de comonomero más alto. Estas moléculas también poseen un peso molecular más alto que las moléculas que eluyen por encima de 80 °C (es decir, moléculas que tienen contenido de comonomero más bajo) como queda evidenciado por el valor de M₆₀/M₉₀ superior a 2 que se muestra en los datos de TREF LS en la Figura 2.

Tanto la naturaleza ortogonal de la distribución de la composición como la mayor fracción de cadenas de peso

molecular elevado con mayor contenido de comonomero proporcionan la mejor ESCR de la Muestra 2 sobre la muestra comparativa. La mayor fracción de cadenas de peso molecular elevado con mayor contenido de comonomero como queda evidenciado por el valor de F_{80} más alto proporciona la mejor ESCR de la Muestra 2 sobre la Muestra 1.

- 5 Si la distribución de la composición era amplia pero no ortogonal, la ESCR podía ser desventajosamente baja. Asimismo, si la distribución de la composición era ortogonal pero demasiado estrecha, la ESCR podía ser desventajosamente baja también.

Ejemplo 2:

Resinas que tienen distribuciones de la composición amplias.

- 10 Las muestras 3, 4 y 5 fueron producidas usando el mismo reactor que el descrito en el Ejemplo 1. Las Muestras 3 y 5 no se encuentran dentro del alcance de la presente invención. Los parámetros del reactor y las concentraciones de gas se presentan en la Tabla 3. Las propiedades del polímero se presentan en la Tabla 4.

Tabla 3. Parámetros del reactor y concentraciones de gas para la producción de las muestras 3, 4 y 5.

	Muestra 3	Muestra 4	Muestra 5
Parámetro			
Temperatura, °C	85	85	85
Presión parcial C ₂ mPa absoluto (psia)	1,65 (235)	1,04 (148)	1,04 (149)
Presión del reactor, medición mPa (psig)	1,78 (251)	1,70 (242)	1,69 (241)
SGV, ms ⁻¹ (fps)	0-64 (2,1)	0,66 (2,15)	0,64 (2,09)
Isopentano, % en moles	5,0	5,0	5,0
C ₆ % en moles	0,89	0,523	0,687
C ₆ /C ₂	0,0101	0,0091	0,0118
FR C ₆ /C ₂ g/g (lb/lb)	0,072	0,0595	0,1059
H ₂ ppm	1416	849	1481
H ₂ ppm/C ₂ % en moles	15,9	14,75	25,39
Punto de condensación, °C	33,5	25,9	26,9
STY	5,3	3,8	4,99
Productividad, alimentación, g/g	13.048	7303	9753
I ₂ , dg/min	57,8	32,67	88,77
I ₂₁ /I ₂	23,9	23,73	21,4
Densidad, g/cm ³	0,932	0,9303	0,9297
APS, mm	0,027	0,03	0,02

Tabla 4. Propiedades de las Muestras 3, 4 y 5

	Muestra 3	Muestra 4	Muestra 5
Parámetro			
I₂ (dg/min)	56,7	23,5	116
I₂₁ (dg/min)	1289	643,9	-
MFR (I₂₁/I₁)	22,7	27,4	-
Densidad (g/cm³)	0,9328	0,9288	0,9293
Mn	38627	16059	11916
Mw	12304	50307	33817
Mz		105090	64062
Mw/Mn	3,14	3,13	2,84
Temperatura de fusión máxima por DSC (°C)	122,0	122,9	122,2
T₇₅-T₂₅ (°C)	16,1	22,2	17,3
M₆₀/M₉₀	1,33	2,00	1,1
Extraíbles con hexano	-	0,8	1,5

Las Muestras 3, 4 y 5 muestran una composición amplia evidenciada por los valores T₇₅ - T₂₅ superiores a 15. Por otra parte, la Muestra 4 muestra una distribución de la composición ortogonal evidenciada por un valor de M₆₀/M₉₀ de 2. El contenido de extraíbles con hexano de todas las muestras es ventajosamente bajo.

Las resinas descritas en el presente documento que tienen una distribución de la composición amplia ortogonal muestran una ESCR ventajosamente mejor que las resinas comparables disponibles en el comercio, así como sobre las resinas que tienen distribución de la composición más estrecha. De manera ventajosa, la presente invención proporciona un procedimiento para la producción de un polietileno que tiene una distribución la composición amplia ortogonal en densidades de 0,927 g/cm³ o superiores.

A menos que se especifique de otra manera, las expresiones, “consiste esencialmente en” y “que consiste esencialmente en” no excluyen la presencia de otras etapas, elementos o materiales de tipo, se mencionen o no específicamente en esta memoria descriptiva, a condición de que tales etapas, elementos o materiales no afecten a las características básicas y nuevas de la invención, además, no excluyen las impurezas normalmente asociadas con los elementos y los materiales utilizados.

Por motivos de brevedad, en el presente documento sólo se dan a conocer explícitamente determinados intervalos. Sin embargo, los intervalos desde cualquier límite más bajo se pueden combinar con cualquier límite superior para enumerar un intervalo no explícitamente expuesto, así como también, los intervalos desde cualquier límite más bajo se pueden combinar con cualquier otro límite más bajo para enumerar un intervalo no explícitamente expuesto, de la misma forma, los intervalos desde cualquier límite superior se pueden combinar con cualquier otro límite superior para enumerar un intervalo no explícitamente expuesto. Además, dentro de un intervalo incluye cada punto o valor individual entre sus puntos finales aunque no esté explícitamente expuesto. Por consiguiente, cada punto o valor individual puede servir como su propio límite inferior o superior combinado con cualquier otro punto o valor individual o cualquier otro límite inferior o superior, para enumerar un intervalo no explícitamente expuesto.

Aunque la invención se ha descrito con respecto a una serie de formas de realización y ejemplos, los expertos en la técnica, con el beneficio de esta descripción, apreciarán que pueden concebirse otras formas de realización sin apartarse del alcance y del espíritu de la invención según se da a conocer en el presente documento.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir un copolímero de etileno y alfa-olefina, comprendiendo el procedimiento:

poner etileno en contacto con al menos una alfa olefina con un catalizador de metaloceno en al menos un reactor de fase gaseosa a una presión del reactor de 0,7 a 70 bares y
- 5 una temperatura del reactor de 20 °C a 150 °C para polimerizar un copolímero de etileno y alfa olefina, en el que el copolímero de etileno y alfa olefina cumple las siguientes condiciones:

una densidad de 0,927 g/cm³ o superior,

un índice de fluidez (I₂) de 1 dg/min a 200 dg/min,

un coeficiente de índice de fluidez (I₂₁/I₂) de 15 a 40,
- 10 una distribución de los pesos moleculares Mw/Mn de 2 a 4,

un valor de ESCR de 500 horas o mayor cuando se mide según la norma ASTM 1693/B en Igepal al 10%,

un valor de T₇₅-T₂₅ de 4 o superior en el que T₂₅ es la temperatura a la cual se obtiene el 25% del polímero eluido y T₇₅ es la temperatura a la cual se obtiene el 75% del polímero eluido en un experimento TREF, y
- 15 un valor de F₈₀ del 10% o superior, en el que F₈₀ es la fracción del polímero que eluye por debajo de 80 °C, y un valor de M₆₀/M₉₀ superior a 2, en el que M₆₀ es el peso molecular de la fracción de polímero que eluye a 60 °C en un experimento TREF-LS y M₉₀ es el peso molecular de la fracción de polímero que eluye a 90 °C en un experimento TREF-LS,

en el que el catalizador de metaloceno se selecciona del grupo que consiste en:

X_n de bis(n-propilciclopentadienil)hafnio,

- 20 X_n de bis(n-butilciclopentadienil)hafnio,

X_n de bis(n-pentilciclopentadienil)hafnio,

X_n de (n-propilciclopentadienil)(n-butilciclopentadienil)hafnio,

X_n de bis[(2-trimetilsililetil)ciclopentadienil]hafnio,

X_n de bis(trimetilsilil ciclopentadienil)hafnio,

- 25 X_n de dimetilsililbis(n-propilciclopentadienil)hafnio,

X_n de dimetilsililbis(n-butilciclopentadienil)hafnio,

X_n de bis(1-n-propil-2-metilciclopentadienil)hafnio,

X_n de (n-propilciclopentadienil)(1-n-propil-3-n-butilciclopentadienil)hafnio; y
- 30 en el que X_n se selecciona del grupo que consiste en iones de halógeno, hidruros, alquilos C₁₋₁₂, alquenos C₂₋₁₂, arilos C₆₋₁₂, alquil C₇₋₂₀ arilos, alcoxis C₁₋₁₂, ariloxis C₆₋₁₆, alquil C₇₋₁₈ ariloxis, fluoroalquilos C₁₋₁₂, fluoroarilos C₆₋₁₂ e hidrocarburos C₁₋₁₂ que contienen heteroátomos y derivados sustituidos de los mismos.
- 2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el copolímero de etileno y alfa olefina tiene un valor de ESCR de 1000 horas o superior cuando se mide según la norma ASTM 1693/B en Igepal al 10%.
- 3. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha densidad varía de 0,927 g/cm³ a 0,965 g/cm³.
- 4. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha densidad varía de 0,935 g/cm³ a 0,965 g/cm³.
- 5. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha densidad varía de 0,940 g/cm³ a 0,965 g/cm³.
- 6. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho coeficiente de índices de fluidez (I₂₁/I₁) varía de 15 a 25.
- 7. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el catalizador de metaloceno es

un catalizador de metalloceno soportado.

8. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el catalizador de metalloceno se activa con al menos un activador seleccionado del grupo que consiste en un alumoxano, un alumoxano modificado, un compuesto ionizante, o mezclas de los mismos.

5 **9.** El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el activador es un alumoxano.

10. Un copolímero de etileno y alfa olefina, en el que el copolímero de etileno y alfa olefina cumple las siguientes condiciones:

una densidad de 0,927 g/cm³ o superior,

un índice de fluidez (I_2) de 1 dg/min a 200 dg/min,

10 un coeficiente de índice de fluidez (I_{21}/I_2) de 15 a 40,

una distribución de los pesos moleculares M_w/M_n de 2 a 4,

un valor de ESCR de 500 horas o mayor cuando se mide según la norma ASTM 1693/B en Igepal al 10%,

un valor de $T_{75}-T_{25}$ de 4 o superior en el que T_{25} es la temperatura a la cual se obtiene el 25% del polímero eluido

y T_{75} es la temperatura a la cual se obtiene el 75% del polímero eluido en un experimento TREF, y

15 un valor de F_{80} del 10% o superior, en el que F_{80} es la fracción del polímero que eluye por debajo de 80 °C, y un valor de M_{60}/M_{90} superior a 2, en el que M_{60} es el peso molecular de la fracción de polímero que eluye a 60 °C en un experimento TREF-LS y M_{90} es el peso molecular de la fracción de polímero que eluye a 90 °C en un experimento TREF-LS,

en el que el polímero se produce usando un catalizador de metalloceno seleccionado del grupo que consiste en:

20 X_n de bis(n-propilciclopentadienil)hafnio,

X_n de bis(n-butilciclopentadienil)hafnio,

X_n de bis(n-pentilciclopentadienil)hafnio,

X_n de (n-propilciclopentadienil)(n-butilciclopentadienil)hafnio,

X_n de bis[(2-trimetilsililetil)ciclopentadienil]hafnio,

25 X_n de bis(trimetilsilil ciclopentadienil)hafnio,

X_n de dimetilsililbis(n-propilciclopentadienil)hafnio,

X_n de dimetilsililbis(n-butilciclopentadienil)hafnio,

X_n de bis(1-n-propil-2-metilciclopentadienil)hafnio,

X_n de (n-propilciclopentadienil)(1-n-propil-3-n-butilciclopentadienil)hafnio; y

30 en el que X_n se selecciona del grupo que consiste en iones de halógeno, hidruros, alquilos C_{1-12} , alquénilos C_{2-12} , arilos C_{6-12} , alquil C_{7-20} arilos, alcoxis C_{1-12} , ariloxis C_{6-16} , alquil C_{7-18} ariloxis, fluoroalquilos C_{1-12} , fluoroarilos C_{6-12} e hidrocarburos C_{1-12} que contienen heteroátomos y derivados sustituidos de los mismos.

11. El copolímero de etileno y alfa olefina de la reivindicación 10, en el que el valor de ESCR es de 1000 horas o superior cuando se mide según la norma ASTM 1693/B en Igepal al 10%.

35 **12.** El copolímero de etileno y alfa olefina de la reivindicación 10 u 11, en el que la densidad varía de 0,927 g/cm³ a 0,965 g/cm³.

13. El copolímero de etileno y alfa olefina de la reivindicación 10 u 11, en el que la densidad varía de 0,935 g/cm³ a 0,965 g/cm³.

40 **14.** El copolímero de etileno y alfa olefina de la reivindicación 10 u 11, en el que la densidad varía de 0,940 g/cm³ a 0,965 g/cm³.

15. El copolímero de etileno y alfa olefina de las reivindicaciones 10 a 14, en el que el coeficiente de índices de fluidez (I_{21}/I_1) es de 15 a 25.

- 16.** Una composición que comprende el copolímero de alfa olefina de una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 14.
- 17.** Un artículo obtenido por moldeo rotativo que comprende la composición de la reivindicación 16, en el que el artículo tiene una densidad de $0,935 \text{ g/cm}^3$ a $0,965 \text{ g/cm}^3$.
- 18.** El artículo de la reivindicación 17, en el que el artículo tiene una densidad de $0,940 \text{ g/cm}^3$ a $0,965 \text{ g/cm}^3$.

FIG. 1

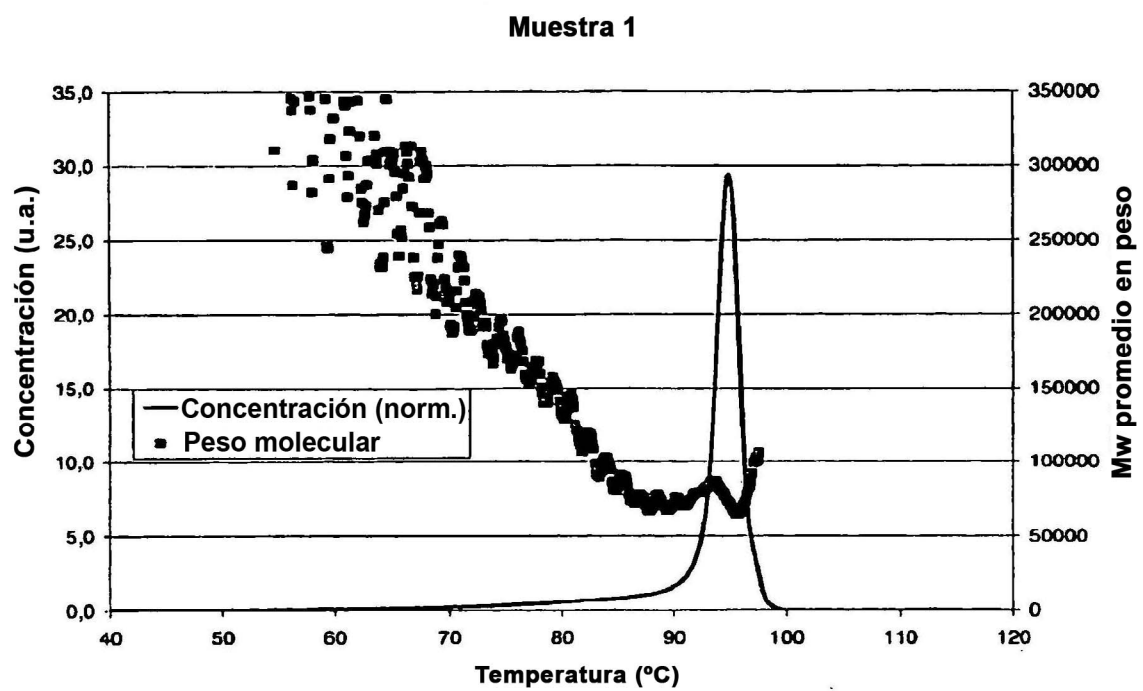


FIG. 2

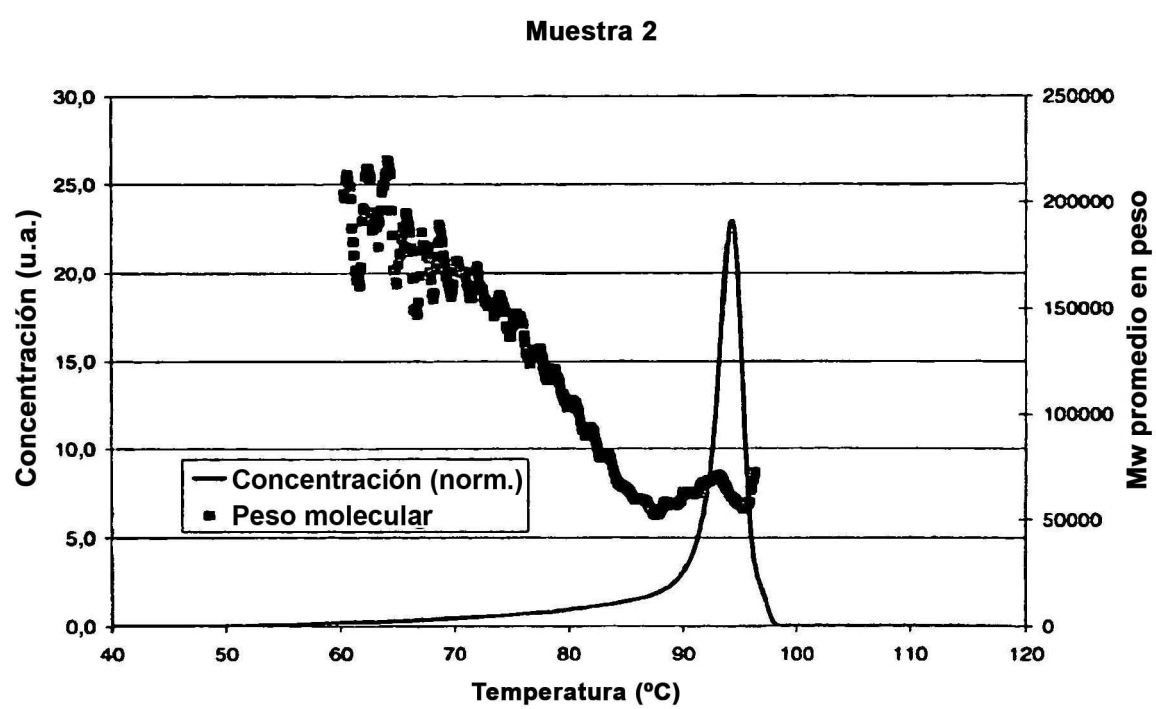


FIG. 3

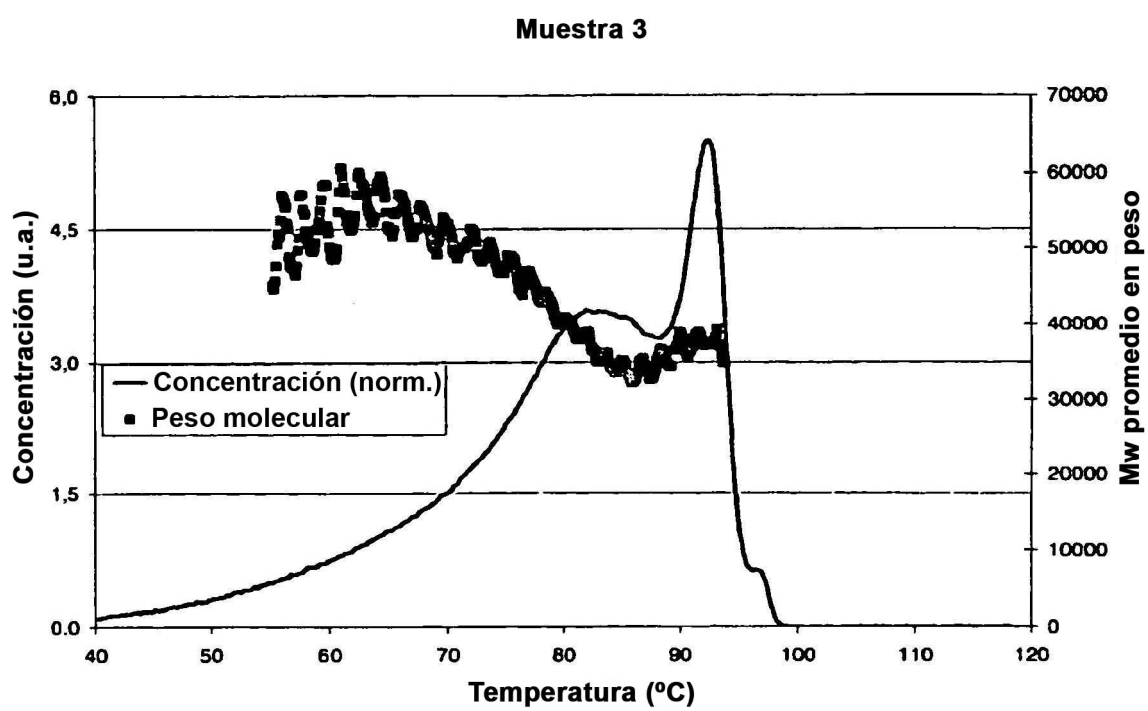


FIG. 4

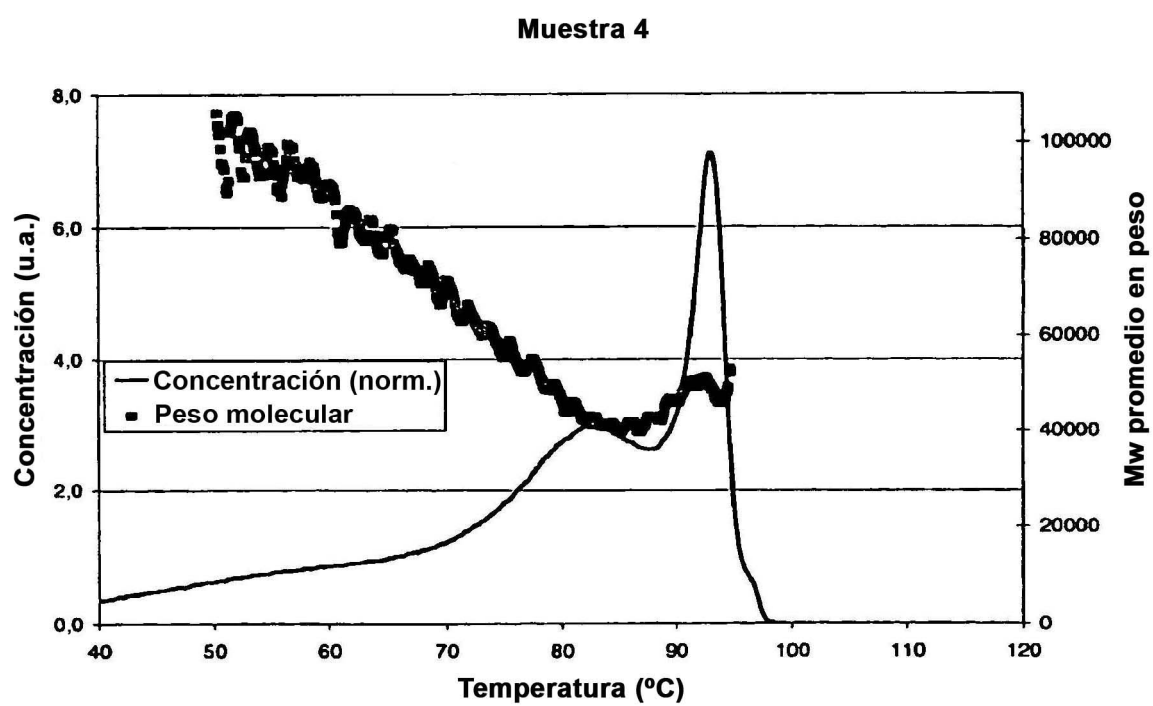


FIG. 5

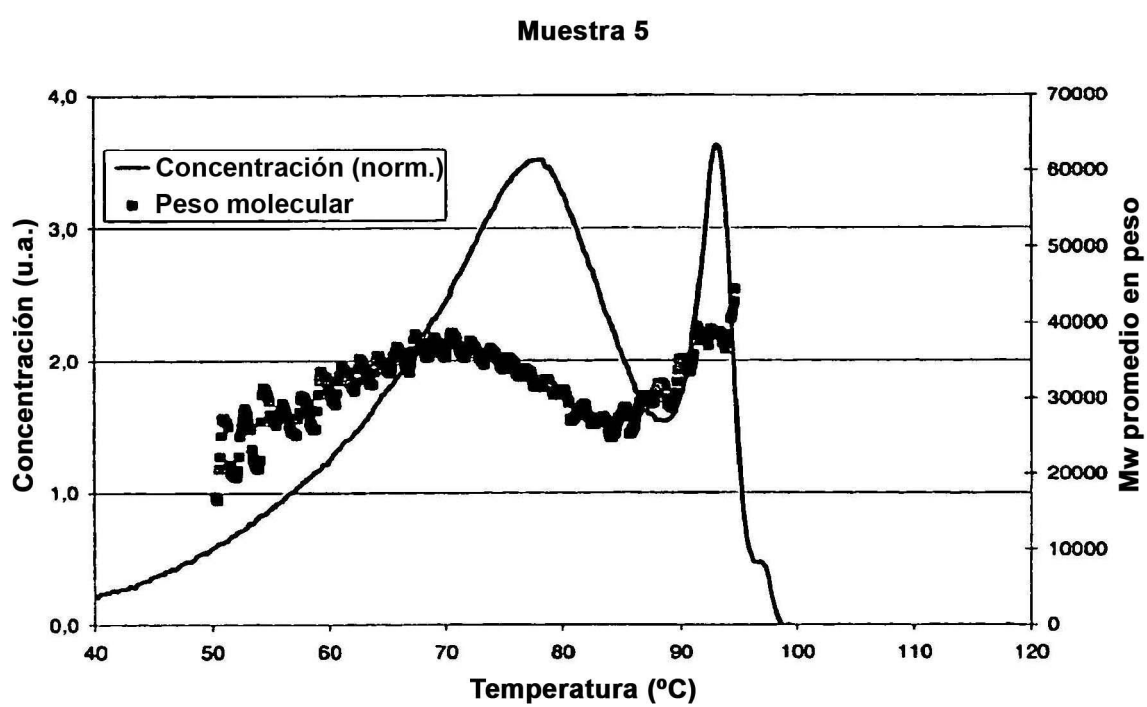


Fig. 6

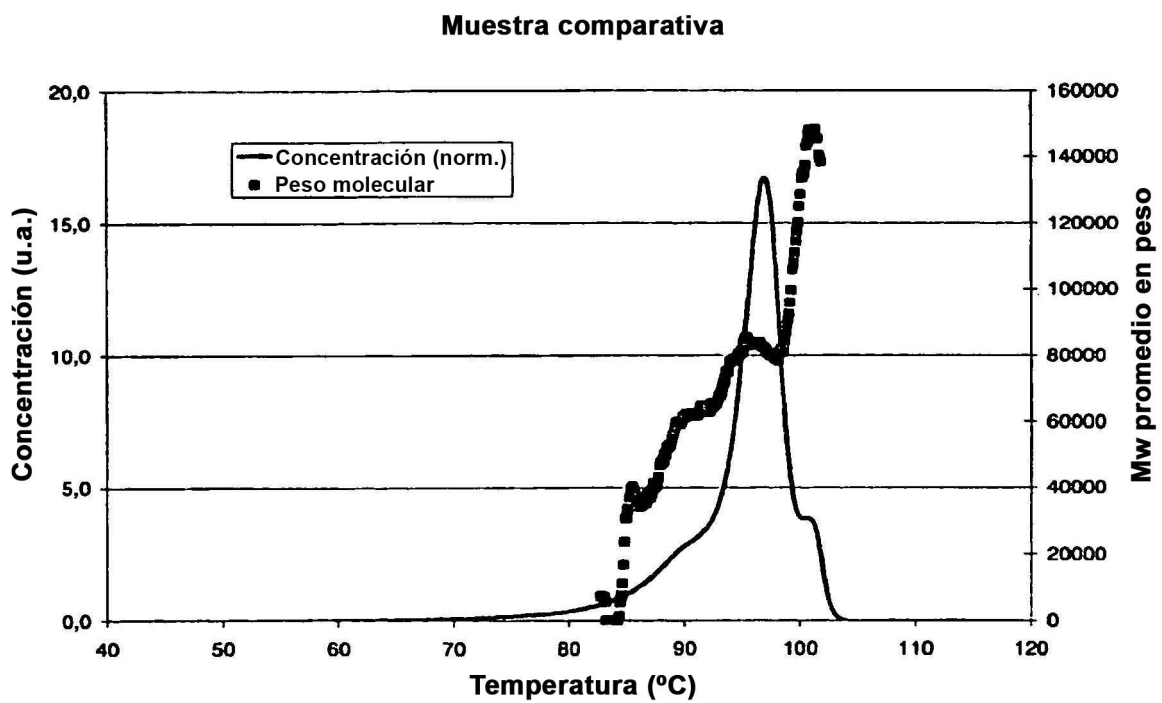
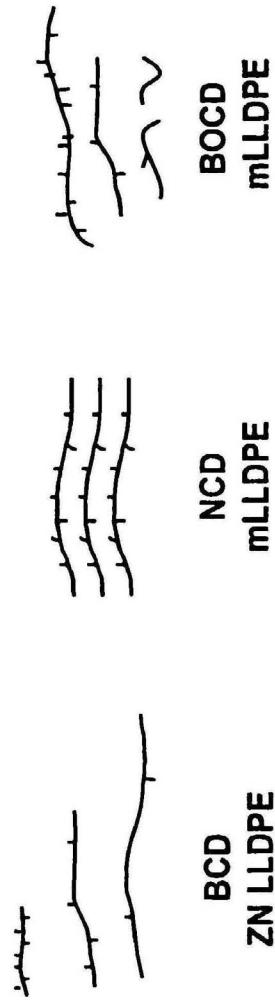


Figura 7



- **Distribución de la composición amplia ortogonal (BOCD):** el comonomero se incorpora de manera predominante en las cadenas largas de PE
- **Distribución de la composición amplia (BCD):** el comonomero se incorpora de manera predominante en las cadenas cortas de PE
- **Distribución de la composición estrecha (NCD):** el comonomero no varía demasiado entre las cadenas de PE