

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 434 959**

51 Int. Cl.:

C08F 210/16 (2006.01)

C07F 17/00 (2006.01)

C08F 4/6592 (2006.01)

C07F 7/00 (2006.01)

C07F 7/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.11.2008 E 08851276 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.10.2013 EP 2218725**

54 Título: **Catalizador de la polimerización de olefinas con metalloceno en puentes y polímero de etileno obtenido usando el catalizador**

30 Prioridad:

19.11.2007 JP 2007299202

19.11.2007 JP 2007299203

25.01.2008 JP 2008015004

25.01.2008 JP 2008015005

25.01.2008 JP 2008015006

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
18.12.2013

73 Titular/es:

MITSUI CHEMICALS, INC. (50.0%)
5-2, Higashi-Shimbashi 1-chome Minato-ku
Tokyo 105-7117, JP y
PRIME POLYMER CO., LTD. (50.0%)

72 Inventor/es:

BANDO, HIDEKI;
SATOH, YASUO;
YUKITA, TAKASHI;
HARADA, YASUYUKI;
SONOBE, YOSHIHO;
TOHI, YASUSHI;
SEKIOKA, YUSUKE;
SUZUKI, MASAO y
TANIFUJI, DAISUKE

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 434 959 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

Catalizador de la polimerización de olefinas con metaloceno en puentes y polímero de etileno obtenido usando el catalizador

Campo de la invención

La presente invención se refiere a compuestos de metaloceno útiles como componentes del catalizador de la polimerización de olefinas y a procedimientos de polimerización de olefinas con un catalizador de la polimerización de olefinas que contiene el compuesto metaloceno. Con detalle, la invención se refiere a catalizadores de la polimerización de olefinas que pueden catalizar con una elevada actividad de polimerización la producción de polímeros olefina que tienen una tensión de fusión alta, una resistencia mecánica excelente y buenas propiedades de partícula, y se refiere a procedimientos de polimerización de olefinas usando los catalizadores. Además, la invención se refiere a polímeros de etileno obtenidos mediante los procedimientos de polimerización que tienen una buena procesabilidad y, en particular, una resistencia mecánica excelente en comparación con polímeros de etileno convencionales y se refiere a composiciones de resina termoplástica que contienen los polímeros de etileno. Con más detalle, la invención se refiere a artículos conformados o películas que se obtienen de polímeros de etileno o a las composiciones de resina termoplástica que contienen los polímeros de etileno o se refiere a películas laminadas que incluyen las películas. Además, la invención se refiere a polímeros de etileno que tienen una buena procesabilidad y propiedades de fácil apertura en comparación con polímeros de etileno convencionales y a composiciones de resina termoplástica que contienen los polímeros de etileno. Con más detalle, la invención se refiere a artículos conformados o películas que se obtienen de polímeros de etileno o a las composiciones de resina termoplástica que contienen los polímeros de etileno o se refiere a películas laminadas que incluyen las películas.

Antecedentes de la invención

Los polímeros de olefina se conforman mediante varios procedimientos y se usan en un amplio abanico de aplicaciones. Por ejemplo, los polímeros de etileno se extruyen en películas o láminas para usar en el empaquetamiento de alimentos, líquidos o artículos diversos. Los polímeros de olefina requieren varias propiedades dependiendo de los procedimientos de conformado o de las aplicaciones de uso. En el caso de la extrusión con molde en T como ejemplo, requieren prestaciones tales como procesabilidad estable incluso a una velocidad alta (propiedades de formación de película a alta velocidad) y un pequeño estrechamiento.

Los polietilenos de baja densidad (LDPE) mediante polimerización radical a alta presión tienen una elevada tensión de fusión por sus complicadas estructuras ramificadas de cadena larga y muestran buena procesabilidad de conformado tal como un estrechamiento pequeño, de modo que encuentran varios usos. No obstante, los artículos conformados de los mismos tienen propiedades de resistencia mecánica baja tales como Resistencia a la tracción, Resistencia al desgarro y Resistencia al impacto. Además, estos polímeros muestran malas propiedades de formación de película a alta velocidad en extrusión con molde en T.

En contraste con el LDPE, los polímeros de etileno catalizados con Ziegler o catalizados con metaloceno poseen una elevada resistencia a la tracción, resistencia al desgarramiento y resistencia al impacto debido a sus estructuras moleculares y se usan en aplicaciones que requieren resistencia mecánica. No obstante, estos polímeros tienen una tensión de fusión baja y la consiguiente mala procesabilidad del conformado.

Para resolver estos problemas, [1] el LDPE se mezcla con un polímero de etileno catalizado con Ziegler o catalizado con metaloceno (documento patente 1); [2] la distribución del peso molecular se amplía mediante polimerización en múltiples etapas (documento de patente 2); [3] un polímero de etileno ramificado de cadena larga se produce con un catalizador de cromo; [4] un polímero de etileno ramificado de cadena larga se produce con un catalizador de metaloceno específico (documento de patente 3); [5] los macromonómeros se copolimerizan con el uso de un catalizador de metaloceno específico para dar un polímero de etileno ramificado de cadena larga (documento de patente 4); o [6] el etileno y el dieno se copolimeriza con el uso de un catalizador de metaloceno específico para dar un polímero de etileno ramificado de cadena larga (documentos de patente 6 y 7). No obstante, el procedimiento [1] aumenta considerablemente los costes en el mezclado de los polímeros y los polímeros de etileno obtenidos mediante los procedimientos [2], [3], [4] y [5] tienen un número pequeño de ramificaciones de cadena larga y no tienen una tensión de fusión o procesabilidad del conformado suficientes. Además, el procedimiento [6] puede deteriorar las características mecánicas inherentes a los polímeros o puede dar lugar a gelación cuando el dieno se usa en cantidades grandes.

Los documentos de patente 8 y 9 enseñan el uso de dos o más tipos de compuestos de metaloceno o complejos organometálicos con el fin de producir más ramificaciones de cadena larga o de incrementar la tensión de fusión. No obstante, el número de ramificaciones de cadena larga sigue siendo suficiente y sigue habiendo problemas en términos de procesabilidad del conformado. Adicionalmente, la actividad catalítica está muy por debajo del nivel industrial.

El documento de patente 10 describe resinas a base de etileno que satisfacen un número de requisitos

especificados. Se dice que dichas resinas son superiores a las resinas a base de etileno conocidas en cuanto a moldeabilidad y a resistencia mecánica.

Como se ha tratado en lo que antecede, ha sido difícil producir resinas con una elevada tensión de fusión y excelente resistencia mecánica de un modo económico y eficiente por medio de los sistemas catalizadores convencionales o mediante mezclado de resinas. En otras palabras, el desarrollo de procesos de producción eficientes para polímeros de etileno que tienen una elevada tensión de fusión y excelente resistencia mecánica es importante y altamente valioso en la producción industrial.

Cuando se usan los polímeros de etileno como adhesivos en los materiales de embalaje, los polímeros requieren resistencia mecánica tales como una resistencia del sello térmico o resistencia a la rotura del embalaje para proteger los contenidos. No obstante, los materiales de embalaje que se abren fácilmente (tienen una buena capacidad de abrirse) atraen la atención para ancianos, lactantes y minusválidos. Uno de los enfoques para la fácil capacidad de abertura es debilitar adecuadamente la resistencia el sello térmico en la porción sellada. De acuerdo con esto, existe la necesidad de polímeros de etileno que tienen una resistencia al sellado térmico adecuadamente baja.

Los presentes inventores estudiaron diligentemente en vista de los problemas en la técnica como se ha descrito anteriormente. Después, han hallado que varios tipos de compuestos de metaloceno con puentes que tienen diferentes grupos derivados de ciclopentadienilo pueden dar macromonómeros que son una fuente de ramificaciones de cadena larga y simultáneamente pueden catalizar la repolimerización de los macromonómeros en polímeros de olefina que tienen un gran número de ramificaciones de cadena larga, pequeño estrechamiento en la extrusión con molde en T, pequeño incremento de la captación y superior resistencia mecánica o polímeros de olefina que tienen un pequeño estrechamiento en la extrusión con molde en T, pequeño incremento de la captación y fáciles propiedades de apertura. Se ha encontrado que dichos compuestos como catalizadores de la polimerización de olefinas y procedimientos de polimerización que usan los compuestos son capaces de producir los polímeros de olefina como se ha descrito en lo que antecede. La presente invención se ha realizado sobre la base de los hallazgos.

Documento de patente 1: WO 99/046325

Documento de patente 2: JP-A-H02-53811

Documento de patente 3: JP-A-H04-213306

Documento de patente 4: JP-A-H08-502303

Documento de patente 5: JP-A-H04-213306

Documento de patente 6: JP-A-H09-227626

Documento de patente 7: JP-A-H04-506372

Documento de patente 8: JP-A-H07-252311

Documento de patente 9: JP-A-2006-2057

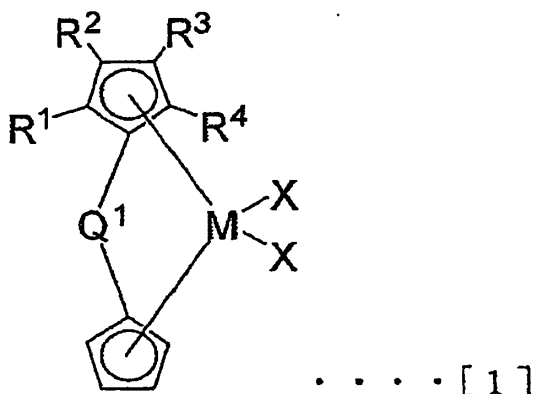
Documento de patente 10: Documento EP 1.849.805

Sumario de la invención

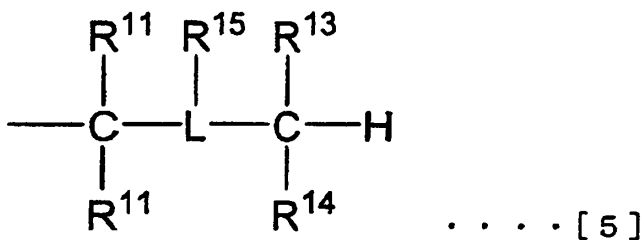
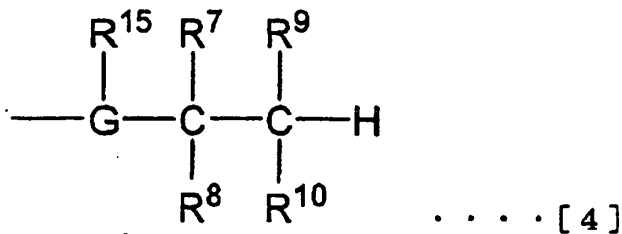
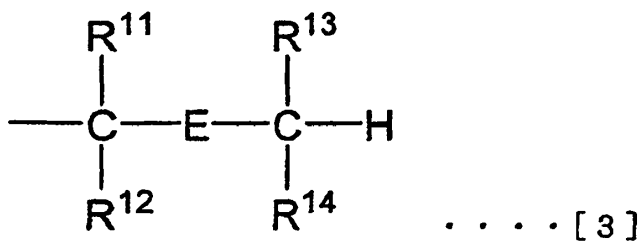
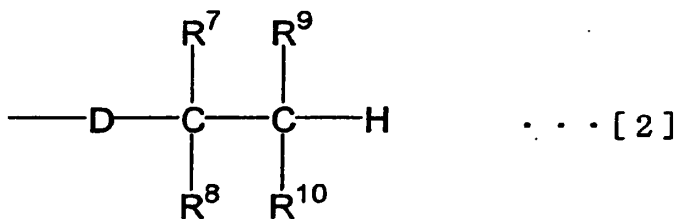
La presente invención se ha realizado en vista de la técnica anterior como se ha tratado en lo que antecede. Es un objeto proporcionar catalizadores de la polimerización de olefinas que contienen compuestos de metaloceno en puentes, en el que los compuestos de metaloceno en puentes para la polimerización de olefinas pueden dar con una actividad de polimerización alta un peso molecular relativamente bajo del polímero de olefina (macromonómero) que tenga una proporción más alta de dobles enlaces terminales que los producidos mediante compuestos de metaloceno convencionales. Con detalle, es un objeto de la invención proporcionar catalizadores de la polimerización de olefinas que pueden catalizar con una elevada actividad de polimerización la producción de polímeros olefina que tienen una tensión de fusión alta, una resistencia mecánica excelente y buenas propiedades de partícula, y proporcionar procedimientos de polimerización de olefinas usando los catalizadores. Es un objeto adicional de la invención proporcionar homopolímeros o copolímeros de etileno obtenidos mediante los procedimientos de polimerización que tienen una buena procesabilidad y, en particular, una resistencia mecánica excelente en comparación con polímeros de etileno convencionales para proporcionar composiciones de resina termoplástica que contienen los polímeros. Todavía otro objeto más es proporcionar artículos conformados o películas que se obtienen de los polímeros de etileno o a las composiciones de resina termoplástica o proporcionar películas laminadas que incluyen las películas. Además, la invención tiene como objeto proporcionar homopolímeros o copolímeros de etileno que tienen una buena procesabilidad y propiedades de fácil apertura en comparación con los polímeros de etileno convencionales y composiciones de resina termoplástica que contienen los polímeros de etileno. Todavía otro objeto más de la invención es proporcionar artículos conformados o películas que se obtienen de los polímeros de etileno o a las composiciones de resina termoplástica o proporcionar películas laminadas que incluyen las películas.

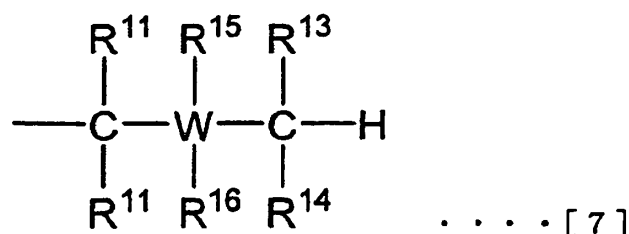
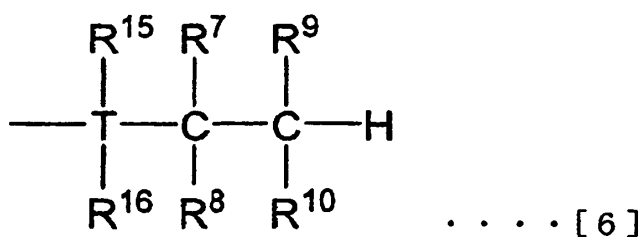
Un catalizador de la polimerización de olefinas (b) de acuerdo con la presente invención comprende los siguientes componentes (A), (B) y (C):

Componente (A): un compuesto de metalloceno en puentes representado por la Fórmula [1] siguiente:



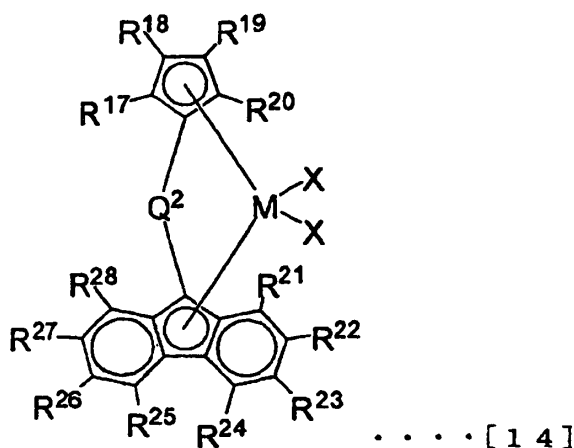
5 en la que R^1 , R^2 , R^3 y R^4 se seleccionan de un átomo de hidrógeno, grupos de hidrocarburo, grupos que contienen silicio, grupos que contienen heteroátomos y grupos que contienen halógeno y son iguales o diferentes entre sí; R^1 , R^2 , R^3 y R^4 no son todos átomos de hidrógeno y al menos uno de estos grupos es un grupo etilo o un grupo representado por cualquiera de las fórmulas [2] a [7] siguientes; los grupos sustituyentes adyacentes entre R^1 a R^4 pueden estar unidos para formar un anillo alifático; Q^1 se selecciona de grupos de hidrocarburo C1-20, grupos que contienen halógeno; grupos que contienen silicio, grupos que contienen germanio y grupos que contienen estaño; X de forma independiente cada vez es un grupo seleccionado de un átomo de hidrógeno, átomos de halógeno, grupos hidrocarburo, grupos que contiene halógeno, grupos que contienen silicio, grupos que contienen oxígeno, grupos que contienen azufre, grupos que contienen nitrógeno y grupos que contienen fósforo; y M es un átomo de titanio, un átomo de circonio o un átomo de hafnio;





5 donde de R^7 a R^{16} se seleccionan de un átomo de hidrógeno, grupos hidrocarburos, grupos que contienen silicio, grupos que contienen heteroátomos y grupos que contienen halógeno y son iguales o diferentes entre sí, pero no son grupos arilo; D y E son cada uno un grupo divalente; G y L son cada uno un heteroátomo trivalente; y T y W son cada uno un heteroátomo tetravalente o un átomo de carbono.

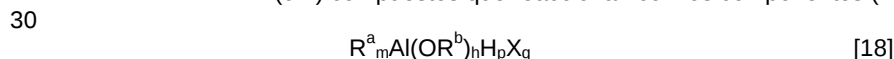
10 Componente (B): un compuesto de metalloceno en puentes representado por la Fórmula (14) siguiente:



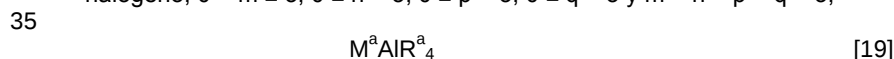
15 en la que R^{17} a R^{20} , y R^{21} a R^{28} se seleccionan de un átomo de hidrógeno, grupos de hidrocarburo, grupos que contienen halógeno, grupos que contienen oxígeno, grupos que contienen nitrógeno, grupos que contienen boro, grupos que contienen azufre, grupos que contienen fósforo, grupos que contienen silicio, grupos que contienen germanio y grupos que contienen estaño, y son iguales o diferentes entre sí; los grupos sustituyentes adyacentes entre estos grupos pueden estar unidos para formar un anillo; Q^2 se selecciona de grupos hidrocarburo C1-20, grupos que contienen halógeno, grupos que contienen silicio, grupos que contienen germanio y grupos que contienen estaño; M se selecciona de un átomo de titanio, un átomo de circonio y un átomo de hafnio; y X es, cada vez y de forma independiente, un grupo seleccionado de un átomo de hidrógeno, átomos de halógeno, grupos hidrocarburo, grupos que contienen halógeno, grupos que contienen silicio, grupos que contienen oxígeno, grupos que contienen azufre, grupos que contienen nitrógeno y grupos que contienen fósforo;

25 Componente (C): al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en:

- (c-1) compuestos organometálicos representados por las fórmulas [18], [19] y [20] siguientes;
- (c-2) oxocompuestos de organoaluminio; y
- (c-4) compuestos que reaccionan con los componentes (A) y (B) para formar un par de iones;



donde R^a y R^b son cada uno un grupo hidrocarburo C1-15 y son iguales o diferentes entre sí; X es un átomo de halógeno; $0 < m \leq 3$, $0 \leq n < 3$, $0 \leq p < 3$, $0 \leq q < 3$ y $m + n + p + q = 3$;



donde M^a es Li, Na o K; y R^a es un grupo hidrocarburo C1-15;



20]

en la que R^a y R^b son cada uno un grupo hidrocarburo C1-15 y son iguales o diferentes entre sí; M^b se selecciona de Mg, Zn y Cd; X es un átomo de halógeno; $0 < r \leq 2$, $0 \leq s \leq 1$, $0 \leq t \leq 1$ y $r + s + t = 2$.

El catalizador de la polimerización de olefinas (b) puede contener además un vehículo sólido (S). En una realización, dicho catalizador de la polimerización de olefinas puede comprender un componente catalizador sólido (K1) que comprende el vehículo sólido (S), el componente (C) y el componente (A) y un componente catalizador sólido (K2) que comprende el vehículo sólido (S), el componente (C) y el componente (B). En una realización, dicho catalizador de la polimerización de olefinas puede comprender un componente catalizador sólido (K3) que comprende el vehículo sólido (S), el componente (A), el componente (B) y el componente (C).

En la fórmula (1) al menos uno de R^1 , R^2 , R^3 y R^4 es, preferentemente, un grupo hidrocarburo. El componente (C) es, preferentemente, un oxígeno compuesto de organoaluminio. El vehículo sólido (S) es, preferentemente, un óxido poroso.

Un procedimiento para producir polímeros de olefina de acuerdo con la presente invención comprende polimerizar uno o más monómeros seleccionados de etileno y olefinas C3-20 en presencia del catalizador de la polimerización de olefinas de la invención, en el que al menos uno de los monómeros es etileno o propileno.

Preferentemente, en dicho procedimiento, los polímeros de olefina son polímeros de etileno y la polimerización es homopolimerizar etileno o copolimerizar etileno y una olefina C3-20.

Un polímero de etileno (ii) de acuerdo con la presente invención se obtiene homopolimerizando etileno o copolimerizando etileno y una α -olefina de C4-10 en presencia del catalizador de la polimerización de olefinas (b) y satisface los siguientes requisitos [1] a [6] al mismo tiempo:

[1] el caudal de fusión (MFR) medido a 190 °C con una carga de 2,16 kg está en el intervalo de 0,1 a 100 g/10 minutos;

[2] la densidad (d) está en el intervalo de 875 a 970 kg/m³;

[3] la proporción $[MT/\eta^* \text{ (g/P)}]$ está en el intervalo de $2,50 \times 10^{-4}$ a $9,00 \times 10^{-4}$ en la que $[MT \text{ (g)}]$ es la tensión de fusión a 190 °C y $[\eta^* \text{ (P)}]$ es la viscosidad de cizalladura a 200 °C y una velocidad angular de 1,0 rad/s;

[4] por 1000 átomos de carbono, el total de ramificaciones de metilo $[A \text{ (/1000 C)}]$ y de ramificaciones de etilo $[B \text{ (/1000 C)}]$, $[A + B \text{ (/1000 C)}]$, no es superior a 1,8 de acuerdo con la RMN de ¹³C;

[5] la viscosidad de cizalladura a 200 °C $[\eta_0 \text{ (P)}]$ y el peso molecular promedio en peso (Pm) medido mediante viscosimetría GPC (GPC-VISCO) satisfacen la ecuación (Ec-1) siguiente:

$$0,01 \times 10^{-13} \times Mw^{3,4} \leq \eta_0 \leq 4,50 \times 10^{-13} \times Mw^{3,4} \text{ ----- (Ec - 1)}$$

[6] una curva de distribución del peso molecular obtenido mediante GPC muestra un peso molecular en una fracción del peso máxima (máximo superior M) en el intervalo de $1,0 \times 10^{4,30}$ a $1,0 \times 10^{4,50}$.

Los polímeros de etileno (ii) se pueden mezclar con otras resinas termoplásticas para dar composiciones de resina termoplástica que tienen una excelente procesabilidad y superior resistencia mecánica. Los polímeros de etileno (ii) y las composiciones de resina que contienen los polímeros de etileno (ii) se pueden procesar con una buena procesabilidad en artículos conformados que tienen una excelente resistencia mecánica, que son, preferentemente, películas y, más preferentemente, películas laminadas que contienen las películas.

Efectos ventajosos de la invención

Los catalizadores de la polimerización (b) que contienen el compuesto de metaloceno en puentes de la invención pueden catalizar la homopolimerización o la copolimerización de olefinas para proporcionar polímeros de etileno que tienen una excelente procesabilidad del conformado y un gran número de ramificaciones de cadena larga. Los procedimientos de la invención pueden producir eficientemente dichos polímeros.

Los polímeros de etileno (ii) y las composiciones de resina termoplástica que contienen los polímeros pueden dar, favorablemente, artículos conformados, películas o películas laminadas que contienen las películas, que tienen un pequeño estrechamiento en la extrusión con molde en T, una pequeña explosión de la captación y superior resistencia mecánica.

Breve descripción de las figuras

La Fig. 1 es un gráfico GPC de un polímero obtenido en el Ejemplo M-1.

La Fig. 2 es un gráfico GPC de un polímero obtenido en el Ejemplo M-4.

La Fig. 3 es un gráfico GPC de un polímero obtenido en el Ejemplo M-5.

La Fig. 4 es un gráfico GPC de un polímero obtenido en el Ejemplo M-6.

La Fig. 5 es un gráfico GPC de un polímero obtenido en el Ejemplo M-7.

La Fig. 6 es un gráfico GPC de un polímero obtenido en el Ejemplo M-9.

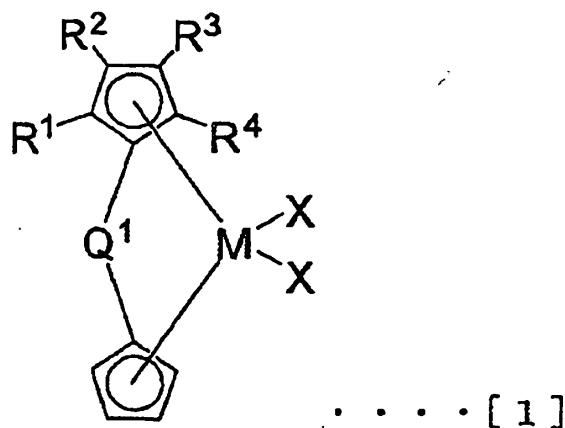
5 Realizaciones preferidas para llevar a cabo la invención

A continuación en el presente documento se describirán con detalle los compuestos de metalloceno en puentes de la fórmula [1], los catalizadores de la polimerización de olefina (b) que contienen los compuestos de metalloceno en puentes de la fórmula [1] y los compuestos de metalloceno en puentes de fórmula [14], los procedimientos de polimerización de olefinas que usan los catalizadores de la polimerización de olefinas (b) y los polímeros de etileno (ii) obtenidos homopolimerizando o copolimerizando etileno en presencia de los catalizadores de la polimerización de olefinas (b).

En la invención, el término polimerización comprende no solo homopolimerización sino copolimerización y el término polímero comprende no solo homopolímero sino copolímero.

Compuestos de metalloceno en puentes

Los compuestos de metalloceno en puentes se representan por la Fórmula [1] siguiente:



En la fórmula [1], M es un átomo de metal de transición del grupo IV de la tabla periódica, especialmente titanio, circonio o hafnio y, preferentemente, circonio.

En la fórmula [1], R^1 , R^2 , R^3 y R^4 se seleccionan de un átomo de hidrógeno, grupos hidrocarburos, grupos que contienen silicio, grupos que contienen heteroátomos y grupos que contienen halógeno y son iguales o diferentes entre sí, R^1 , R^2 , R^3 y R^4 no son átomos de hidrógeno y al menos uno de estos grupos es un grupo etilo o un grupo representado por cualquiera de las fórmulas

[2] a [7] siguientes; y los grupos sustituyentes adyacentes entre R^1 a R^4 pueden estar unidos para formar un anillo alifático.

Ejemplos de los grupos hidrocarburo incluyen grupos alquilo C1-20, grupos cicloalquilo C3-20, grupos aralquilo C7-20 (por ejemplo, grupo bencilo). Ejemplos específicos incluyen grupo metilo, grupo etilo, grupo n-propilo, grupo isopropilo, grupo alilo, grupo n-butilo, grupo t-butilo, grupo amilo, grupo n-pentilo, grupo n-hexilo, grupo n-heptilo, grupo n-octilo, grupo n-nonilo, grupo n-decanilo, grupo 3-metilpentilo, grupo 1,1-dietilpropilo, grupo 1,1-dimetilbutilo, grupo 1-metil-1-propilbutilo, grupo 1,1-propilbutilo, grupo 1,1-dimetil-2-metilpropilo, grupo 1-metil-1-isopropil-2-metilpropilo, grupo ciclopentilo, grupo ciclohexilo, grupo cicloheptilo, grupo ciclooctilo, grupo norbornilo, grupo adamantilo y grupo bencilo.

Ejemplos de los grupos que contienen silicio incluyen grupos sililo sustituidos con hidrocarburo, tales como grupo trimetilsililo, grupo trietilsililo, grupo difenilmetilsililo y grupo dimetilfenilsililo.

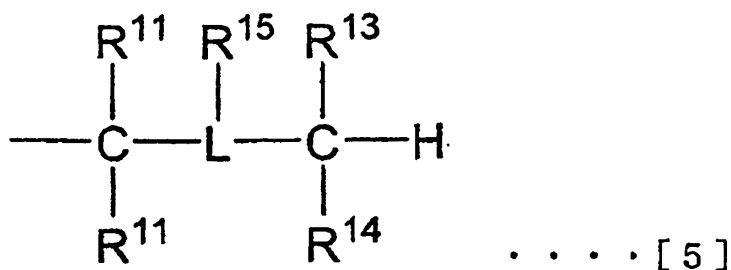
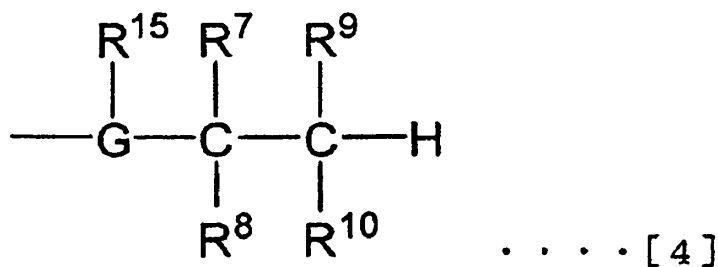
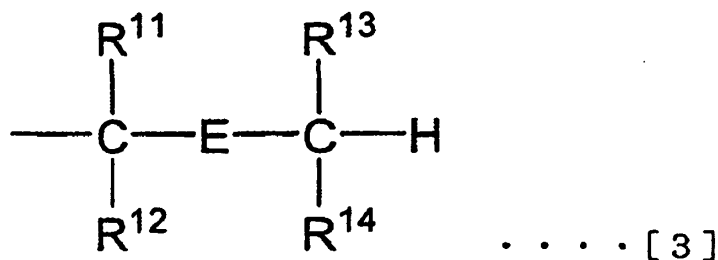
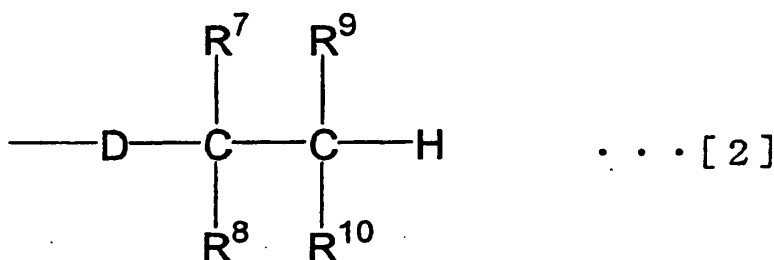
Ejemplos de los grupos que contienen heteroátomo incluyen grupos alcoxi, grupos ariloxi y grupos amino tales como grupo metoxi, grupo etoxi, grupo fenoxi, grupo N-metilamino, grupo N,N-dimetilamino y grupo N-fenilamino.

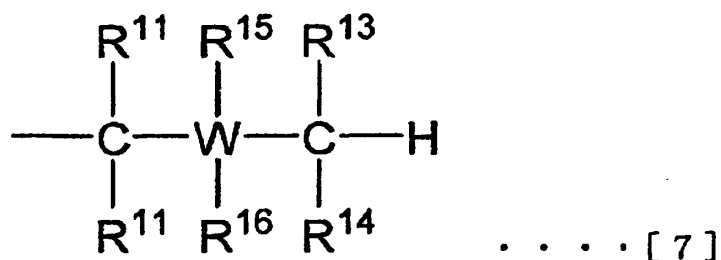
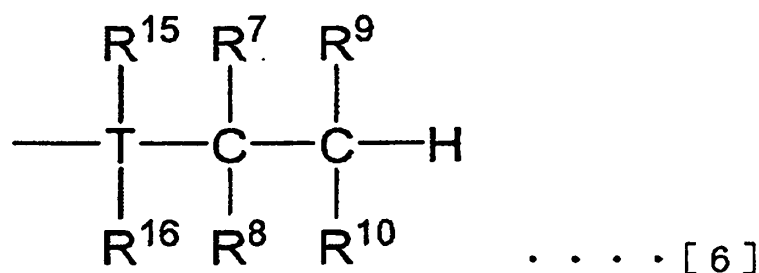
Ejemplos de los grupos que contienen halógeno incluyen átomos de halógeno y grupos alquilo sustituidos con halógeno tales como grupo flúor, grupo cloro, grupo bromo, grupo yodo, grupo trifluorometilo, grupo trifluoroetilo, grupo trifluoropropilo, grupo trifluorobutilo y grupo triclorobutilo.

Los grupos sustituyentes adyacentes entre R^1 a R^4 pueden estar unidos para formar un anillo alifático. Dichos grupos ciclopentadienilo sustituidos incluyen tetrahidroindenilo, 2-metiltetrahidroindenilo, 2,2,4-trimetiltetrahidroindenilo, 4-feniltetrahidroindenilo, 2-metil-4-feniltetrahidroindenilo, y un grupo ciclopentadienilo sustituido en el que R^3 y R^4 son grupos tetrametileno unidos para formar un anillo y R^1 y R^2 son grupos tetrametileno unidos para formar un anillo.

En las fórmulas [2] a [7] siguientes, R^7 a R^{16} se selecciona de un átomo de hidrógeno, grupos hidrocarburo, grupos que contienen silicio, grupos que contienen heteroátomo y grupos que contienen halógeno y son iguales o diferentes entre sí, pero no son grupos arilo. Ejemplos de los grupos hidrocarburo, los grupos que contienen silicio, los grupos que contienen heteroátomo y los grupos que contienen halógeno son como se ha descrito en lo que antecede.

D y E se seleccionan de heteroátomos divalentes. Ejemplos de heteroátomos divalentes son un átomo de oxígeno y un átomo de azufre. G y L se seleccionan de heteroátomos trivalentes. Ejemplos de heteroátomos trivalentes son un átomo de nitrógeno y un átomo de fósforo. T y W se seleccionan de heteroátomos tetravalentes y un átomo de carbono. Un ejemplo de un heteroátomo tetravalente es un átomo de silicio.





5 Ejemplos de los grupos representados por la fórmula [2] incluyen grupo etoxi, grupo propoxi, grupo n-butoxi, grupo isobutoxi, grupo t-butoxi, grupo n-pentiloxi, grupo 2-neopentiloxi, grupo n-hexiloxi, grupo n-heptiloxi, grupo n-octiloxi, grupo n-noniloxi, grupo n-decaniloxi, grupo 3,3,3-trifluoropropoxi, grupo 4-fenilbutoxi, grupo etilsulfanilo, grupo n-propilsulfanilo, grupo n-butilsulfanilo, grupo isobutilsulfanilo, grupo t-butilsulfanilo, grupo n-pentilsulfanilo, grupo 2-neopentilsulfanilo, grupo n-hexilsulfanilo, grupo n-heptilsulfanilo, grupo n-octilsulfanilo, grupo n-nonilsulfanilo, grupo n-decanilsulfanilo, grupo 3,3,3-trifluoropropilsulfanilo y grupo 4-fenilbutilsulfanilo.

10 Ejemplos de los grupos representados por la fórmula [3] incluyen grupo metoximetilo, grupo etoximetilo, grupo n-propoximetilo, grupo n-butoximetilo, grupo isobutoximetilo, grupo t-butoximetilo, grupo n-pentiloximetilo, grupo 2-neopentiloximetilo, grupo n-hexiloximetilo, grupo n-heptiloximetilo, grupo n-octiloximetilo, grupo n-noniloximetilo, grupo n-decaniloximetilo, grupo 3,3,3-trifluoropropoximetilo, grupo 4-fenilbutoximetilo, grupo metilsulfanilmetilo, grupo etilsulfanilmetilo, grupo n-butilsulfanilmetilo, grupo isobutilsulfanilmetilo, grupo t-butilsulfanilmetilo, grupo n-pentilsulfanilmetilo, grupo 2-neopentilsulfanilmetilo, grupo n-hexilsulfanilmetilo, grupo n-heptilsulfanilmetilo, grupo n-octilsulfanilmetilo, grupo n-nonilsulfanilmetilo, grupo n-decanilsulfanilmetilo, grupo 3,3,3-trifluoropropilsulfanilmetilo y grupo 4-fenilbutilsulfanilmetilo.

20 Ejemplos de los grupos representados por la fórmula [4] incluyen grupo N-etil-N-metilamino, grupo N-(n-propil)-N-metilamino, grupo (etil)(metil)fosfinometil, grupo N-(n-butil)-N-metilamino, grupo N-(isobutil)-N-metilamino, grupo N-(t-butil)-N-metilamino, grupo N-(n-pentil)-N-metilamino, grupo N-(2-neopentil)-N-metilamino, grupo N-(n-hexil)-N-metilamino, grupo N-(n-heptil)-N-metilamino, grupo N-(n-octil)-N-metilamino, grupo N-(n-nonil)-N-metilamino, grupo N-(n-decanil)-N-metilamino, grupo N-(3,3,3-trifluoropropil)-N-metilamino, grupo N-(4-fenilbutil)-N-metilamino, grupo (etil)(metil)fosfino, grupo dietilfosfino, grupo (n-propil)(metil)fosfino, grupo (n-butil)(metil)fosfino, grupo (n-propil)(metil)fosfino, grupo (n-butil)(metil)fosfino, grupo (isobutil)(metil)fosfino, grupo (t-butil)(metil)fosfino, grupo (n-pentil)(metil)fosfino, grupo (2-neopentil)(metil)fosfino, grupo (n-hexil)(metil)fosfino, grupo (n-heptil)(metil)fosfino, grupo (n-octil)(metil)fosfino, grupo (n-nonil)(metil)fosfino, grupo (n-decanil)(metil)fosfino, grupo (3,3,3-trifluoropropil)(metil)fosfino y grupo (4'-fenilbutil)(metil)fosfino.

35 Ejemplos de los grupos representados por la fórmula [5] incluyen grupo N,N-dimetilaminometilo, grupo N-etil-N-metilaminometilo, grupo N-(n-propil)-N-metilaminometilo, grupo (etil)(metil)fosfinometilo, grupo N-(n-butil)-N-metilaminometilo, grupo N-(isobutil)-N-metilaminometilo, grupo N-(t-butil)-N-metilaminometilo, grupo N-(n-pentil)-N-metilaminometilo, grupo N-(2-neopentil)-N-metilaminometilo, grupo N-(n-hexil)-N-metilaminometilo, grupo N-(n-heptil)-N-metilaminometilo, grupo N-(n-octil)-N-metilaminometilo, grupo N-(n-nonil)-N-metilaminometilo, grupo N-(n-decanil)-N-metilaminometilo, grupo N-(3,3,3-trifluoropropil)-N-metilaminometilo, grupo N-(4-fenilbutil)-N-metilaminometilo, grupo (etil)(metil)fosfinometilo, grupo dietilfosfinometilo, grupo (n-propil)(metil)fosfinometilo, grupo (n-butil)(metil)fosfinometilo, grupo (n-propil)(metil)fosfinometilo, grupo (n-butil)(metil)fosfinometilo, grupo (isobutil)(metil)fosfinometilo, grupo (t-butil)(metil)fosfinometilo, grupo (n-pentil)(metil)fosfinometilo, grupo (2-neopentil)(metil)fosfinometilo, grupo (n-hexil)(metil)fosfinometilo, grupo (n-heptil)(metil)fosfinometilo, grupo (n-octil)(metil)fosfinometilo, grupo (n-nonil)(metil)fosfinometilo, grupo (n-decanil)(metil)fosfinometilo, grupo (3,3,3-trifluoropropil)(metil)fosfinometilo y grupo 4-fenilbutil(metil)fosfinometilo.

45 Ejemplos de los grupos representados por la Fórmula [6] incluyen grupo n-propilo, grupo n-butilo, grupo isobutilo, grupo t-butilo, grupo n-pentilo, grupo 2-neopentilo, grupo n-hexilo, grupo n-heptilo, grupo n-octilo, grupo n-nonilo, grupo n-decanilo, grupo 4,4,4-trifluorobutilo, grupo 4-fenilbutilo, grupo etildimetilsililo, grupo n-propildimetilsililo, grupo n-butildimetilsililo, grupo isobutildimetilsililo, grupo t-butildimetilsililo, grupo n-pentildimetilsililo, grupo 2-neopentildimetilsililo, grupo n-hexildimetilsililo, grupo n-heptildimetilsililo, grupo n-octildimetilsililo, grupo n-

nonildimetilsililo, grupo n-decanildimetilsililo, grupo 3,3,3-trifluoropropildimetilsililo y grupo 4-fenilbutildimetilsililo.

Ejemplos de los grupos representados por la Fórmula [7] incluyen grupo n-propilo, grupo n-butilo, grupo isobutilo, grupo t-butilo, grupo n-pentilo, grupo 2-neopentilo, grupo n-hexilo, grupo n-heptilo, grupo n-octilo, grupo n-nonilo, grupo n-decanilo, grupo 4,4,4-trifluorobutilo, grupo 4-fenilbutilo, grupo etildimetilsilimetilo, grupo n-propildimetilsililetilo, grupo n-butildimetilsililetilo, grupo isobutildimetilsililetilo, grupo t-butildimetilsililetilo, grupo n-pentildimetilsililetilo, grupo 2-neopentildimetilsililetilo, grupo n-hexildimetilsililetilo, grupo n-heptildimetilsililetilo, grupo n-octildimetilsililetilo, grupo n-nonildimetilsililetilo, grupo n-decanildimetilsililetilo, grupo 3,3,3-trifluoropropildimetilsililetilo y grupo 4-fenilbutildimetilsililetilo.

En una realización preferida, R^1 a R^4 se seleccionan de un átomo de hidrógeno, grupos hidrocarburo y grupos que contienen halógeno y al menos uno de R^1 a R^4 es un grupo hidrocarburo. En una realización más preferida, R^1 a R^4 son cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo C1-C15. En una realización todavía más preferida, tres grupos sustituyentes de R^1 a R^4 son átomos de hidrógeno y el otro es un grupo hidrocarburo C1-C15. En una realización particularmente preferida, tres grupos sustituyentes de R^1 a R^4 son átomos de hidrógeno y el otro es un grupo hidrocarburo C3-C15.

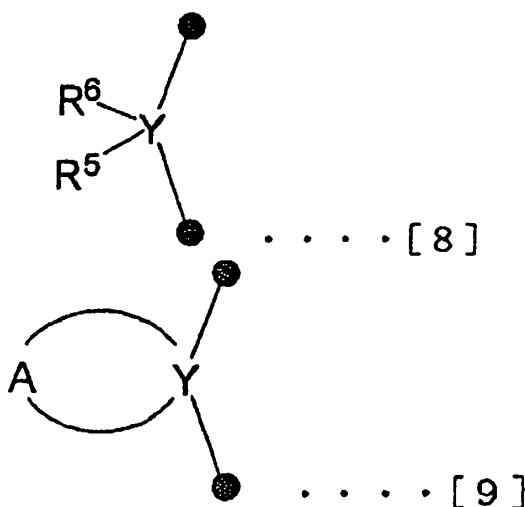
En la fórmula (1), Q^1 es un grupo divalente que une los dos ligandos y se selecciona de grupos hidrocarburo C1-20 tales como grupos alquileo, grupos alquileo sustituidos y grupos alquilideno, grupos que contienen halógeno, grupos que contienen silicio, grupos que contienen germanio y grupos que contienen estaño.

Ejemplos de los grupos alquileo, grupos alquileo sustituidos y grupos alquilideno cada uno con de 1 a 20 átomos de carbono incluyen grupos alquileo tales como grupos metileno, etileno, propileno y butileno; grupos alquileo sustituidos, tales como isopropilideno, dietilmetileno, dipropilmetileno, diisopropilmetileno, dibutilmetileno, metiletilmetileno, metilbutilmetileno, metil-t-butilmetileno, dihexilmetileno, dicitclohexilmetileno, metilciclohexilmetileno, metilfenilmetileno, difenilmetileno, ditolilmetileno, metilnaftilmetileno, dinaftilmetileno, 1-metiletileno, 1,2-dimetiletileno y 1-etil-2-metiletileno; grupos cicloalquilideno tales como ciclopropilideno, ciclobutilideno, ciclopentilideno, ciclohexilideno, cicloheptilideno, biciclo[3.3.1]nonilideno, norbornilideno, adamantilideno, tetrahidronaftilideno y dihidroindanilideno; y grupos alquilideno tales como etilideno, propilideno y butilideno.

Ejemplos de los grupos que contienen halógeno incluyen grupos correspondientes a los grupos alquileo anteriores, grupos alquileo sustituidos y grupos alquilideno o grupos que contienen silicio a excepción de que al menos un átomo de hidrógeno está sustituido por un átomo de halógeno adecuado. Ejemplos específicos incluyen bis(trifluorometil)metileno, 4,4,4-trifluorobutilmetilmetileno, bis(trifluorometil)silileno y 4,4,4-trifluorobutilmetilsilileno.

Ejemplos de los grupos que contiene silicio incluyen silileno, metilsilileno, dimetilsilileno, diisopropilsilileno, dibutilsilileno, metilbutilsilileno, metil-t-butilsilileno, dicitclohexilsilileno, metilciclohexilsilileno, metilfenilsilileno, difenilsilileno, ditolilsilileno, metilnaftilsilileno, dinaftilsilileno, ciclodimetilenosilileno, ciclotrimetilenosilileno, ciclotetrametilenosilileno, ciclopentametilenosilileno, ciclohexametilenosilileno y cicloheptametilenosilileno. Ejemplos de grupos que contienen germanio o estaño incluyen grupos correspondientes a los grupos que contienen silicio a excepción de que el silicio está sustituido por germanio o estaño.

Como alternativa, Q^1 puede tener una estructura representado por la fórmula [8] o [9] a continuación.



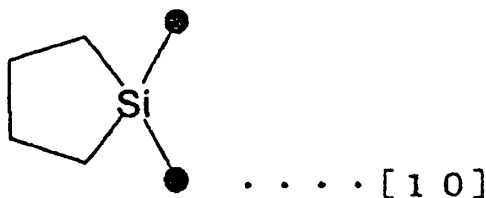
En las fórmulas anteriores, Y se selecciona de un átomo de carbono, un átomo de silicio, un átomo de germanio y un átomo de estaño; R^5 y R^6 se seleccionan de un átomo de hidrógeno, grupos hidrocarburo, grupos que contienen silicio, grupos que contienen heteroátomo y grupos que contienen halógeno y son iguales o diferentes entre sí; A

indica un grupo hidrocarburo C2-20 divalente que puede tener un enlace insaturado; A puede tener dos o más estructuras anulares incluida la del anillo formada por A e Y; y los puntos negros (•) indican los puntos de unión con el grupo ciclopentadienilo sustituido y el grupo ciclopentadienilo.

- 5 En las fórmulas [8] y [9], Y es, preferentemente, un átomo de carbono o un átomo de silicio y es particularmente preferentemente un átomo de silicio.

10 Ejemplos de los grupos hidrocarburo, los grupos que contienen silicio, los grupos que contienen heteroátomo y los grupos que contienen halógeno indicados por R^5 y R^6 en la Fórmula [8] incluyen grupos similares como se representa mediante R^1 , R^2 , R^3 y R^4 . De los grupos hidrocarburo, el grupo metilo, el grupo clorometilo, el grupo etilo, el grupo n-propilo, el grupo isopropilo, el grupo n-butilo, el grupo isobutilo, el grupo t-butilo, el grupo n-pentilo, el grupo ciclopentilo, el grupo ciclohexilo, el grupo ciclopetilo, el grupo fenilo, el grupo m-tolilo y el grupo p-tolilo son preferibles, y el grupo metilo, el grupo clorometilo, el grupo n-butilo, el grupo n-pentilo y el grupo fenilo son particularmente preferidos.

15 En la Fórmula [9], A es un grupo hidrocarburo C2-20 divalente que puede tener un enlace insaturado e Y y A juntos forman un anillo tal como un grupo 1-silaciclopentilideno. En la memoria, el grupo 1-silaciclopentilideno está representado por la fórmula [10] a continuación:



20

En la fórmula [10], los puntos negros (•) son como se ha descrito en la Fórmula [9]. El grupo A puede tener dos o más estructuras anulares incluido el anillo formado por A e Y.

- 25 Los grupos referidos indicados por Q^1 incluyen grupos alquileo, grupos alquileo sustituidos, grupos alquilideno, grupos que contienen alógeno-alquileo, grupos alquileo sustituidos que contienen halógeno, grupos alquilideno que contienen halógeno, grupos que contienen silicio y grupos que contienen silicio que contienen halógeno, teniendo cada uno de 1 a 20 átomos de carbono, siendo particularmente preferibles los grupos que contienen silicio y los grupos que contienen silicio que contienen halógeno.

30 En la fórmula (1), X cada vez de forma independiente es un átomo o un grupo seleccionado de un átomo de hidrógeno, átomos halógenos, grupos hidrocarburo, ligandos aniónicos y ligandos neutros capaces de coordinar mediante pares de electrones y la pluralidad de X pueden ser iguales o diferentes unos de otros.

- 35 Ejemplos de halógenos incluyen flúor, cloro, bromo y yodo. Ejemplos específicos de los grupos hidrocarburo son como se ha descrito anteriormente en el presente documento.

Ejemplos específicos de los ligandos aniónicos incluyen grupos alcoxi y grupos ariloxi tales como metoxi, t-butoxi y fenoxi; grupos carboxilato tales como acetato y benzoato y grupos sulfonato tales como mesilato y tosilato.

40 Ejemplos específicos de los ligandos neutros capaces de coordinar mediante par de electrones no compartidos incluyen compuestos organofosforados tales como trimetilfosfina, trietilfosfina, trifenilfosfina y difenilfosfina; y éteres tales como tetrahidrofurano, éter dietílico, dioxano u 1,2-dimetoxietano. Preferentemente, al menos un X es un átomo halógeno o un grupo alquilo.

45 En una realización preferida, al menos uno de R^1 , R^2 , R^3 y R^4 en la Fórmula [1] se selecciona del grupo etilo, los grupos representados por la Fórmula [6] y los grupos representados por la Fórmula [7]. En una realización más preferida, uno de R^1 , R^2 , R^3 y R^4 se seleccionan del grupo etilo, los grupos de Fórmula [6] y los grupos de Fórmula [7], y más preferentemente R^2 o R^3 se seleccionan del grupo etilo, los grupos representados por la Fórmula [6] y los grupos representados por la Fórmula [7]. En una realización particularmente preferida, R^3 se selecciona del grupo etilo, los grupos de Fórmula [6] y los grupos de Fórmula [7], y R^1 , R^2 y R^4 son todos átomos de hidrógeno.

50 Ejemplos específicos de los compuestos de metal de transición como los componentes (A) representados por la Fórmula [1] se proporcionan a continuación.

55 Ejemplos específicos incluyen compuestos de metaloceno asimétrico con puentes que tiene un grupo alquileo como grupo puente, tales como dicloruro de etilen(ciclopentadienil)(2-metilciclopentadienil)circonio, dicloruro de etilen(ciclopentadienil)(3-metilciclopentadienil)circonio, dicloruro de etilen(ciclopentadienil)(2-etilciclopentadienil)circonio, dicloruro de etilen(ciclopentadienil)(3-etilciclopentadienil)circonio, dicloruro de etilen(ciclopentadienil)(2-n-propilciclopentadienil)circonio, dicloruro de etilen(ciclopentadienil)(2-n-

60

[illegible]

Ejemplos adicionales incluyen compuestos de metaloceno asimétrico con puentes correspondientes a los compuestos citados anteriormente excepto porque el grupo isopropilideno puente del grupo alquileo sustituido se altera en un grupo di-n butilmetileno puente; compuestos de metaloceno asimétrico con puentes correspondiente a los compuestos citados anteriormente excepto porque el grupo dimetilsilileno puente del grupo que contiene silicio se altera en un grupo di-n-butilsilileno puente; compuestos de metaloceno asimétrico con puentes correspondientes a los compuestos citados anteriormente excepto que al menos uno de los átomos de hidrógeno del grupo puente está sustituido por un átomo de halógeno; y compuestos de metaloceno asimétrico con puentes correspondiente a los compuestos citados anteriormente excepto que al menos uno de los átomos de hidrógeno de los grupos sustituyentes unidos al anillo ciclopentadienilo es sustituido por un átomo de halógeno. Ejemplos adicionales incluyen compuestos de metaloceno con puentes como se ha descrito anteriormente en los que el metal central es titanio o hafnio. Los compuestos descritos anteriormente no son restrictivos.

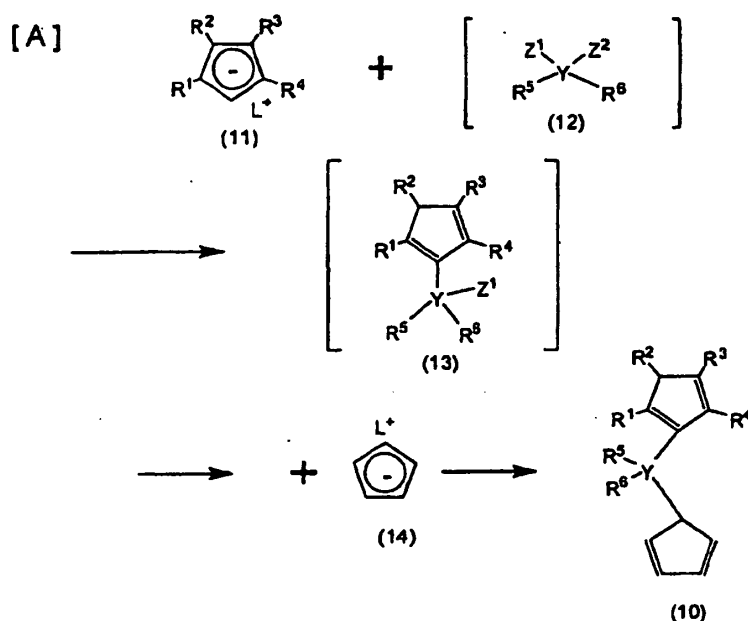
De los compuestos descritos anteriormente, se prefieren los compuestos de metaloceno asimétrico con puentes en los que el puente tiene un grupo que contiene silicio tal como un grupo dimetilsilileno y, ejemplos particularmente preferidos de estos compuestos incluyen dicloruro de imetilsilil(ciclopentadienil) (3-etilciclopentadienil)circonio, dicloruro de dimetilsilil(ciclopentadienil) (3-n-propilciclopentadienil)circonio, dicloruro de dimetilsilil(ciclopentadienil) (3-n-butilciclopentadienil)circonio, dicloruro de dimetilsilil(ciclopentadienil) (3-n-octilciclopentadienil) circonio, dicloruro de dibutilsilil(ciclopentadienil) (3-n-propilciclopentadienil)circonio, dicloruro de dimetilsilil(ciclopentadienil) (3-n-butilciclopentadienil)circonio, dicloruro de dimetilsilil(ciclopentadienil) (3-n-octilciclopentadienil)circonio, dicloruro de trifluorometilbutilsililene(ciclopentadienil) (3-n-propilciclopentadienil)circonio, dicloruro de trifluorometilbutilsilil(ciclopentadienil) (3-n-butilciclopentadienil) circonio y dicloruro de trifluorometilbutilsilil(ciclopentadienil) (3-n-octilciclopentadienil)circonio. En la invención se pueden usar dos o más tipos de los compuestos de metaloceno de fórmula [1] de estructura diferente o una mezcla de isómeros ópticos (una mezcla de meso isómero/isómero racémico). Los compuestos de metaloceno con puentes de la presente invención no se limitan a los compuestos descritos en lo que antecede e incluyen cualquier otro compuesto que cumpla los requisitos expuestos en las reivindicaciones de la invención.

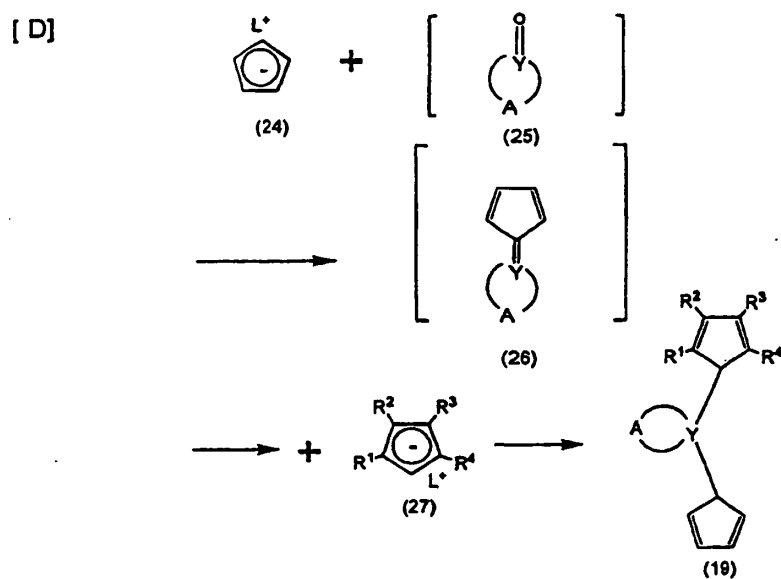
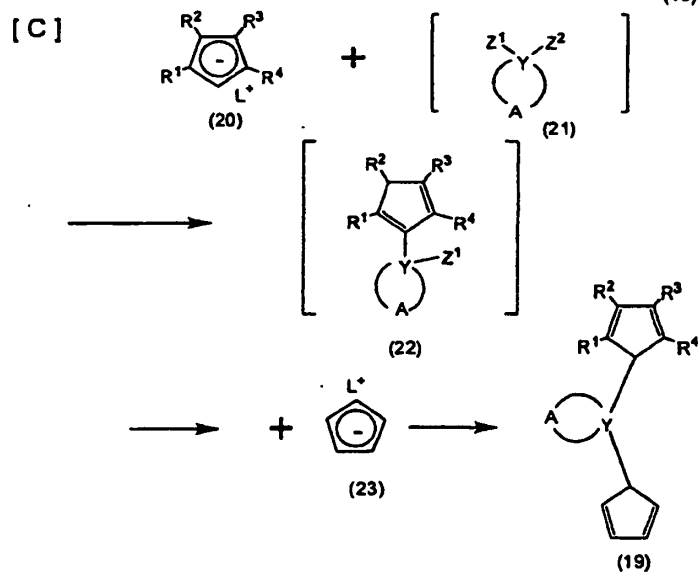
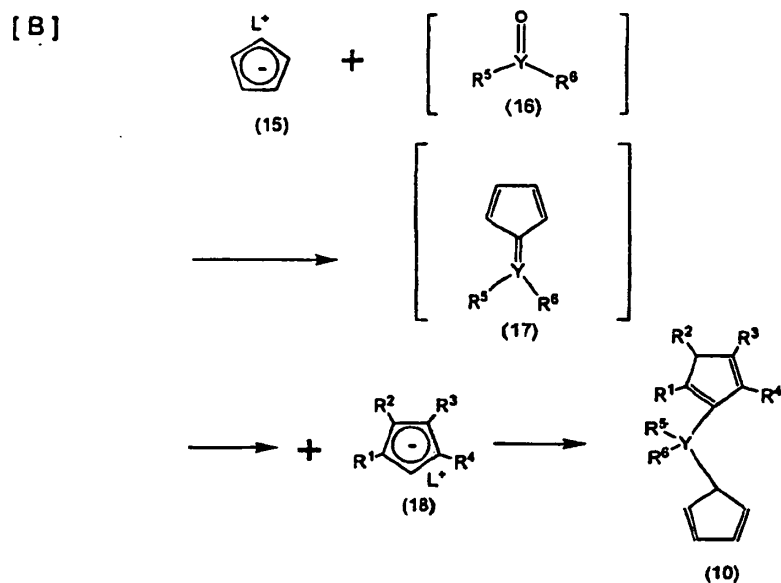
Procedimientos para producir compuestos de metaloceno con puentes

Los compuestos de metaloceno con puentes se pueden producir mediante cualquier procedimiento sin limitaciones. Por ejemplo, se puede hacer referencia al documento WO 01/027124. Como ejemplo, un compuesto representado por la Fórmula [1] en la que Q^1 es una estructura de Fórmula [8] o [9] se puede fabricar mediante las etapas siguientes.

Primera, un compuesto precursor (10) o (19) para la Fórmula [1] se puede producir mediante un procedimiento [A] o [C].

Cuando Y es un carbono, un compuesto precursor (10) o (19) para la Fórmula [1] se puede producir mediante un procedimiento [B] o [D].

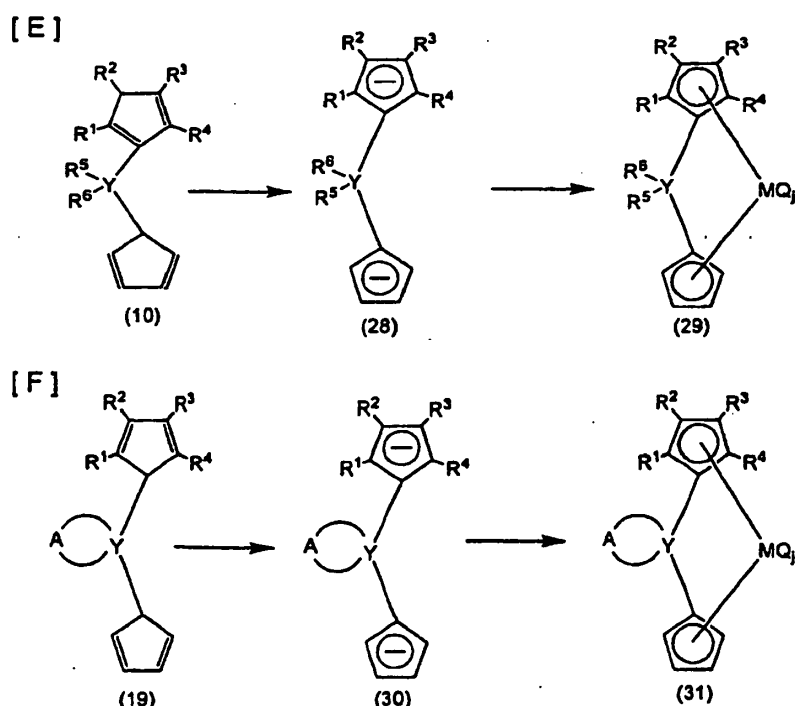




5 En las fórmulas anteriores, R¹ a R⁶ e Y son los mismos que se ha descrito en las fórmulas [8] y [9]; L es un metal alcalino o un metal alcalino térreo; Z¹ y Z² son cada uno un halógeno o un ligando aniónico y pueden ser iguales o

diferentes entre sí; y los compuestos (10) y (19) tienen isómeros que difieren en la posición de los dobles enlaces en los anillos ciclopentadienilo y, aunque las fórmulas anteriores solo muestran un tipo de estos isómeros, se pueden usar otros isómeros que difieran en la posición de los dobles enlaces en los anillos ciclopentadienilo o mezcla de estos isómeros.

- 5 Ejemplos de los metales alcalinos usados en las reacciones [A] a [D] incluyen litio, sodio y potasio, y ejemplos de los metales alcalino térreos incluyen magnesio y calcio. Ejemplos de halógenos incluyen flúor, cloro, bromo y yodo. Ejemplos de los ligandos aniónicos incluyen grupos alcoxi, tales como metoxi, terc-butoxi y fenoxi; grupos carboxilato tales como acetato y benzoato y grupos sulfonato tales como mesilato y tosilato.
- 10 Los compuestos de metaloceno se pueden producir a partir del compuesto precursor (10) o (19) como se ilustra en las Fórmulas [E] o [F]. Estos procedimientos no limitan el alcance de la invención y los compuestos de metaloceno se pueden sintetizar mediante otro procedimiento conocido cualquiera.



El compuesto precursor (10) o (19) obtenido mediante cualquiera de las reacciones [A] a [D] se pone en contacto con un metal alcalino, un hidruro de metal alcalino o un metal alcalino orgánico en un disolvente orgánico a una temperatura de reacción de -80 a 200°C, dando una sal de metal dialcalino.

Los disolventes orgánicos usados en la reacción anterior incluyen hidrocarburos alifáticos tales como pentano, hexano, heptano, ciclohexano y decalina; hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno y xileno; éteres tales como THF, éter di-n-butílico, éter de ciclopentilmetilo, dioxano y 1,2-dimetoxietano; e hidrocarburos halogenados tales como diclorometano y cloroformo.

Los metales alcalinos usados en la reacción anterior incluyen litio, sodio y potasio. Los hidruros de metales alcalinos incluyen hidruro sódico e hidruro potásico. Los metales alcalinos orgánicos incluyen metil litio, butil litio y fenil litio.

A continuación, la sal de metal dialcalino (28) o (30) se somete a la reacción posterior, preferentemente después de la purificación. La purificación se puede realizar con disolventes tales como hidrocarburos alifáticos tales como pentano, hexano, heptano, ciclohexano y decalina; hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno y xileno; éteres tales como THF, éter di-n-butílico, dioxanos y 1,2-dimetoxietano; e hidrocarburos halogenados tales como diclorometano y cloroformo. De estos disolventes, son más preferibles los hidrocarburos alifáticos tales como pentano, hexano, heptano, ciclohexano y decalina.

En la reacción posterior, la sal de metal dialcalino (28) o (30) se hace reaccionar con un disolvente orgánico con un compuesto representado por la Fórmula (32):



en la que M es un metal seleccionado de titanio, circonio y hafnio; una pluralidad de X son halógenos, ligandos aniónicos y ligandos neutros capaces de coordinar mediante el par de electrones compartidos y pueden ser iguales

o diferentes entre sí; y k es un número entero de 3 a 6. La reacción tiene como resultado un compuesto de metalloceno con puentes de Fórmula [1]. Para evitar la formación de subproductos, disolventes orgánicos preferidos son hidrocarburos alifáticos tales como pentano, hexano, heptano, ciclohexano y decalina, y disolventes mixtos que contienen hidrocarburos alifáticos a no menos de un 50% en peso y éteres. Los hidrocarburos alifáticos tales como pentano, hexano, heptano, ciclohexano y decalina son particularmente preferidos.

Ejemplos preferidos de los compuestos representados por Fórmula (32) son fluoruro, cloruro, bromuro y yoduro de titanio trivalente o tetravalente; fluoruro, cloruro, bromuro y yoduro de circonio tetravalente; fluoruro, cloruro, bromuro y yoduro de hafnio tetravalente; y complejos de estos haluros con éteres tales como THF, éter de di-n-butilo, dioxanos y 1,2-dimetoxietano.

Los disolventes orgánicos usados en el presente documento son similares a los descritos anteriormente en el presente documento. La sal de metal dialcalino y el compuesto de fórmula (32) se hacen reaccionar, preferentemente, en cantidades equimolares en el disolvente orgánico a una temperatura de reacción de -80 a 200 °C.

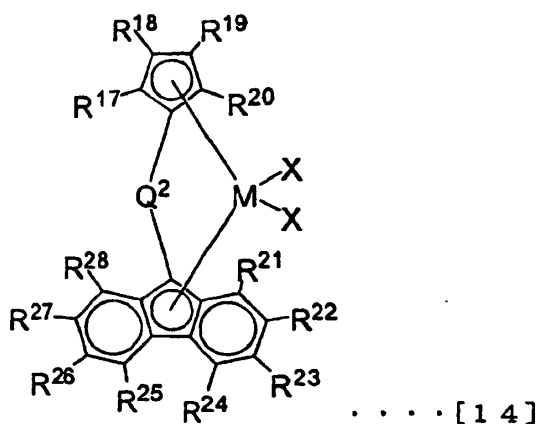
El compuesto de metalloceno de la reacción se puede aislar y purificar mediante procedimientos tales como extracción, recristalización y sublimación. Los compuestos de metalloceno con puentes acuerdo con la invención obtenidos mediante los procedimientos anteriores se pueden identificar mediante técnicas tales como espectroscopia con resonancia magnética nuclear de protones, espectroscopia con resonancia magnética nuclear de ^{13}C , espectrometría de masas y análisis elemental.

Catalizadores de la polimerización de olefinas (b)

Los catalizadores de la polimerización de olefinas (b) de la invención contienen el componente (A), el componente (B) y el componente (C).

Componente (A): el compuesto de metalloceno en puentes representado por la Fórmula [1] anterior;

Componente (B): un compuesto de metalloceno en puentes representado por la Fórmula [14] siguiente:



en la que R^{17} a R^{20} , y R^{21} a R^{28} se seleccionan de un átomo de hidrógeno, grupos de hidrocarburo, grupos que contienen halógeno, grupos que contienen oxígeno, grupos que contienen nitrógeno, grupos que contienen boro, grupos que contienen azufre, grupos que contienen fósforo, grupos que contienen silicio, grupos que contienen germanio y grupos que contienen estaño, y son iguales o diferentes entre sí; los grupos sustituyentes adyacentes entre estos grupos pueden estar unidos para formar un anillo; Q^2 se selecciona de grupos hidrocarburo C1-20, grupos que contienen halógeno, grupos que contienen silicio, grupos que contienen germanio y grupos que contienen estaño; M se selecciona de un átomo de titanio, un átomo de circonio y un átomo de hafnio; y X es, cada vez y de forma independiente, un grupo seleccionado de un átomo de hidrógeno, átomos de halógeno, grupos hidrocarburo, grupos que contienen halógeno, grupos que contienen silicio, grupos que contienen oxígeno, grupos que contienen azufre, grupos que contienen nitrógeno y grupos que contienen fósforo;

Componente (C): al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en:

(c-1) compuestos organometálicos representados por las fórmulas [18], [19] y [20] siguientes;

(c-2) oxicompuestos de organoaluminio; y

(c-4) compuestos que reaccionan con los componentes (A) y (B) para formar un par de iones;



en la que R^a y R^b son cada uno un grupo hidrocarburo C1-15 y son iguales o diferentes entre sí; X es un átomo de

halógeno; $0 < m \leq 3$, $0 \leq n < 3$, $0 \leq p < 3$, $0 \leq q < 3$ y $m + n + p + q = 3$;



5 en la que M^a es Li, Na o K; y R^a es un grupo hidrocarburo C1-15;



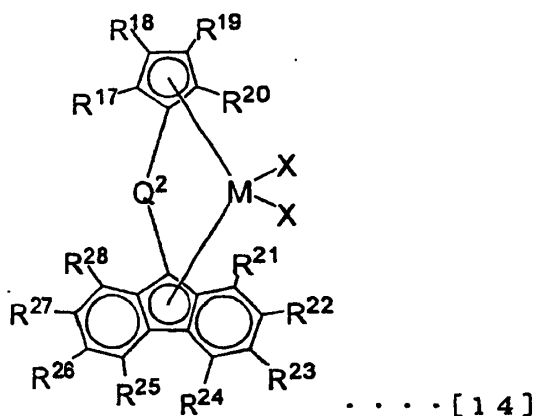
10 en la que R^a y R^b son cada uno un grupo hidrocarburo C1-15 y son iguales o diferentes entre sí; M^b se selecciona de Mg, Zn y Cd; X es un átomo de halógeno; $0 < r \leq 2$, $0 \leq s \leq 1$, $0 \leq t \leq 1$ y $r + s + t = 2$.
El catalizador de la polimerización de olefinas (b) puede contener además un vehículo sólido (S).

El componente (B), el componente (C) y el vehículo sólido (S) se describirán con detalle más adelante.

15 Componente (B):

Los compuestos de metalloceno con puentes como los componentes (B) son compuestos de metalloceno de un metal del grupo IV representados por la Fórmula [14] siguiente.

20 Los compuestos de metalloceno de un metal del grupo IV representados por la Fórmula [14] se describirán con detalle.



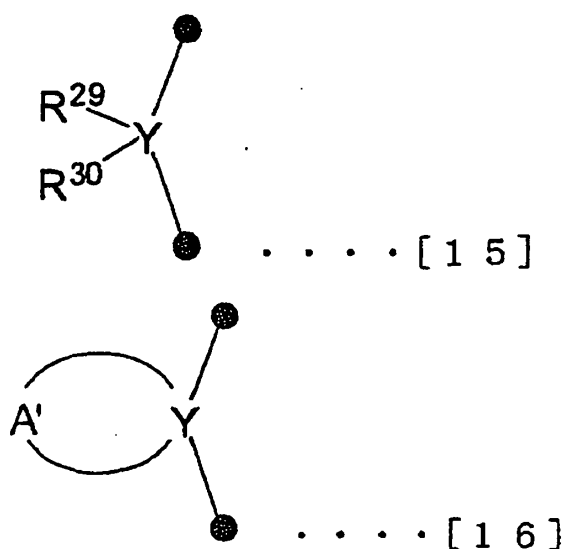
25 En la Fórmula [14], M es un metal de transición seleccionado de titanio, circonio y hafnio, y es, preferentemente, circonio.

30 R^{17} a R^{20} , y R^{21} a R^{28} se seleccionan de un átomo de hidrógeno, a átomo de hidrógeno, grupos hidrocarburo, grupos que contienen halógeno, grupos que contienen oxígeno, grupos que contienen nitrógeno, grupos que contienen boro, grupos que contienen azufre, grupos que contienen fósforo, grupos que contienen silicio, grupos que contienen germanio y grupos que contienen estaño y son iguales o diferentes entre sí. Dos grupos sustituyentes adyacentes entre estos grupos pueden estar unidos para formar un anillo.

35 Q^2 es un grupo divalente que une los dos ligandos y se selecciona de grupos hidrocarburo C1-20 tales como grupos alquilenos, grupos alquilenos sustituidos y grupos alquilideno, grupos que contienen halógeno, grupos que contienen silicio, grupos que contienen germanio y grupos que contienen estaño. Ejemplos específicos de estos grupos son como se ha descrito para Q^1 .

40 Los grupos referidos indicados por Q^2 incluyen grupos alquilenos, grupos alquilenos sustituidos, grupos alquilideno, - grupos que contienen halógeno-alquilenos, grupos alquilenos sustituidos que contienen halógeno, grupos alquilideno que contienen halógeno, teniendo cada uno de 1 a 20 átomos de carbono, siendo particularmente preferibles los grupos que contienen silicio y los grupos que contienen silicio que contienen halógeno. De estos, los grupos alquilenos, grupos alquilenos sustituidos, grupos alquilideno y grupos que contienen silicio que tienen cada uno de 1 a 20 átomos de carbono son particularmente preferibles.

45 Como alternativa, Q^2 puede tener una estructura representado por la fórmula [15] o [16] a continuación.

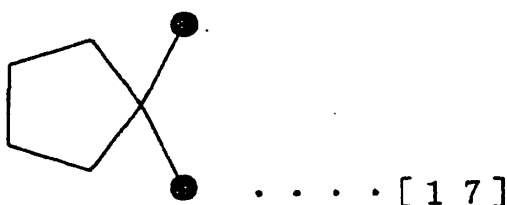


- 5 En las fórmulas anteriores, Y se selecciona de un átomo de carbono, un átomo de silicio, un átomo de germanio y un átomo de estaño; R²⁹ y R³⁰ se seleccionan de un átomo de hidrógeno, grupos hidrocarburo, grupos que contienen silicio, grupos que contienen heteroátomo y grupos que contienen halógeno y son iguales o diferentes entre sí; A indica un grupo hidrocarburo C2-20 divalente que puede un enlace insaturado; A puede tener dos o más estructuras anulares incluida la del anillo formada por A e Y; y los puntos negros (•) indican los puntos de unión con el grupo
- 10 ciclopentadienilo sustituido y el grupo fluórenilo sustituido.

En las fórmulas [15] y [16], Y es, preferentemente, un átomo de carbono o un átomo de silicio y es particularmente preferentemente un átomo de carbono.

- 15 Ejemplos de los grupos hidrocarburo, los grupos que contienen silicio, los grupos que contienen heteroátomo y los grupos que contienen halógeno indicados por R²⁹ y R³⁰ en la Fórmula [15] incluyen grupos similares como se representa mediante R¹⁷ a R²⁰, y R²¹ a R²⁶. De los grupos hidrocarburo, el grupo metilo, el grupo clorometilo, el grupo etilo, el grupo n-propilo, el grupo isopropilo, el grupo n-butilo, el grupo isobutilo, el grupo t-butilo, el grupo n-pentilo, el grupo ciclopentilo, el grupo ciclohexilo, el grupo ciclopentilo, el grupo fenilo, el grupo m-tolilo y el grupo p-tolilo son preferibles, y el grupo metilo, el grupo clorometilo, el grupo n-butilo, el grupo n-pentilo y el grupo fenilo son
- 20 particularmente preferidos.

- En la Fórmula [16], A es un grupo hidrocarburo C2-20 divalente que puede tener un enlace insaturado e Y y A' juntos forman un anillo tal como un grupo 1-silaciclopentilideno. En la memoria, el grupo 1-silaciclopentilideno está
- 25 representado por la fórmula [17] a continuación:



- En la fórmula [17], los puntos negros (•) son como se ha descrito en la Fórmula [16].
- 30 A' puede tener dos o más estructuras anulares incluido el anillo formado por A' e Y.

- Los grupos referidos indicados por Q² incluyen grupos alquileo, grupos alquileo sustituidos, grupos alquilideno, grupos alquileo que contienen halógeno, grupos alquileo sustituidos que contienen halógeno y grupos alquilideno que contienen halógeno, teniendo cada uno de 1 a 20 átomos de carbono, y los grupos que contienen silicio y los
- 35 grupos que contienen silicio que contienen halógeno, y siendo particularmente preferibles los grupos que contienen carbono y los grupos de carbono que contienen halógeno.

- La letra X cada vez de forma independiente es un grupo seleccionado de un átomo de hidrógeno, átomos de halógeno, grupos hidrocarburo, grupos hidrocarburo que contienen halógeno, grupos que contienen silicio, grupos que contienen oxígeno, grupos que contienen azufre, grupos que contienen nitrógeno y grupos que contienen
- 40 fósforo. De estos se prefieren los átomos de halógeno y los grupos hidrocarburo. Ejemplos de los átomos de halógenos incluyen flúor, cloro, bromo y yodo. Ejemplos de los grupos hidrocarburo, los grupos hidrocarburo que contiene halógeno, los grupos que contienen silicio, los grupos que contienen oxígeno, los grupos que contienen

azufre, los grupos que contienen nitrógeno y los grupos que contienen fósforo son como se ha descrito anteriormente.

El átomo de hidrógeno, los grupos hidrocarburo, los grupos que contienen halógeno, los grupos que contienen oxígeno, los grupos que contienen nitrógeno, los grupos que contienen boro, los grupos que contienen azufre, los grupos que contienen fósforo, los grupos que contienen silicio, los grupos que contienen germanio y los grupos que contienen estaño indicados por R^{17} a R^{20} y R^{21} a R^{28} pueden ser similares a los representados por R^1 a R^4 en la Fórmula [1] sin limitaciones. Los átomos y los grupos indicados por X pueden ser similares a los representados por X en la Fórmula [1] sin limitaciones. En una realización, al menos un par de grupos adyacentes entre R^{17} a R^{20} en el anillo ciclopentadienilo pueden estar unidos para formar un anillo y, en consecuencia, se puede formar una estructura de anillo tal como un grupo indenilo, un grupo indenilo sustituido, un grupo fluorenilo o un grupo fluorenilo sustituido. En otra realización, al menos un par de grupos adyacentes entre R^{21} a R^{28} en el anillo fluorenilo pueden estar unidos para formar un anillo y, en consecuencia, se puede formar una estructura de anillo tal como un grupo benzofluorenilo, un grupo octahidrodibenzofluorenilo o un grupo indenilo sustituido, un grupo fluorenilo o un grupo octametiloctahidrodibenzofluorenilo.

En una realización preferida de los grupos sustituyentes anteriores, R^{17} a R^{20} are átomos de hidrógeno, R^{21} a R^{28} se seleccionan de los átomos de hidrógeno y los grupos hidrocarburo, y al menos un par de los grupos hidrocarburo adyacentes pueden estar unidos para formar un grupo octaahidrodibenzofluorenilo o un grupo octametiloctahidrodibenzofluorenilo. En una realización preferida, Q^2 se selecciona de los grupos alquileo, grupos alquileo sustituidos y grupos alquilideno que tienen de 1 a 20 átomos de carbono y grupos que contienen silicio. Cuando el compuesto de metaloceno con puentes tiene estos grupos sustituyentes y el grupo puente, el catalizador obtenible previene relativamente un incremento del peso molecular y permite reducir la cantidad de hidrógeno requerida para controlar el peso molecular, de modo que cabe esperar que el componente (A) de una cantidad mayor de macromonómeros y el número de ramificaciones de cadena larga aumenta.

Ejemplos específicos de los compuestos de metaloceno del grupo IV representados por la fórmula [14] se proporcionan más adelante, pero no se limitan a los mismos:

dicloruro de isopropiliden(ciclopentadienil) (fluorenil) circonio, dicloruro de isopropiliden(ciclopentadienil) (2,7-di-terc-butilfluorenil) circonio, dicloruro de isopropiliden(ciclopentadienil) (3,6-di-terc-butilfluorenil) circonio, isopropiliden(ciclopentadienil) (octametiloctahidrodibenzofluorenil) circonio, dicloruro de dibutilmetilen(ciclopentadienil) (fluorenil) circonio, dibutilmetilen(ciclopentadienil) (2,7-di-terc-butilfluorenil) circonio, dibutilmetilen(ciclopentadienil) (3,6-di-terc-butilfluorenil) circonio, dicloruro de dibutilmetilen(ciclopentadienil) (octametiloctahidrodibenzofluorenil) circonio, difenilmetilen(ciclopentadienil) (fluorenil) circonio, difenilmetilen(ciclopentadienil) (2,7-di-terc-butilfluorenil) circonio, dicloruro de difenilmetilen(ciclopentadienil) circonio, dicloruro de difenilmetilen(ciclopentadienil) (3,6-di-terc-butilfluorenil) circonio, dicloruro de difenilmetilen(ciclopentadienil) (octametiloctahidrodibenzofluorenil) circonio, dicloruro de ciclohexiliden(ciclopentadienil) (fluorenil) circonio, ciclohexiliden(ciclopentadienil) (2,7-di-terc-butilfluorenil) circonio, dicloruro de ciclohexiliden(ciclopentadienil) (3,6-di-terc-butilfluorenil) circonio, dicloruro de ciclohexiliden(ciclopentadienil) (octametiloctahidrodibenzofluorenil) circonio, dicloruro de fenilmetilmetilen(ciclopentadienil) (fluorenil) circonio, fenilmetilmetilen(ciclopentadienil) (2,7-di-terc-butilfluorenil) circonio, dicloruro de fenilmetilmetilen(ciclopentadienil) (3,6-di-terc-butilfluorenil) circonio, dicloruro de fenilmetilmetilen(ciclopentadienil) (octametiloctahidrodibenzofluorenil) circonio, dicloruro de dimetilsilil(ciclopentadienil) (fluorenil) circonio, dicloruro de dimetilsilil(ciclopentadienil) (2,7-di-terc-butilfluorenil) circonio, dicloruro de dimetilsilil(ciclopentadienil) (3,6-di-terc-butilfluorenil) circonio, dicloruro de dimetilsilil(ciclopentadienil) (octametiloctahidrodibenzofluorenil) circonio, isopropiliden(3-terc-butilciclopentadienil) (fluorenil) circonio, isopropiliden(3-terc-butilciclopentadienil) (2,7-di-terc-butilfluorenil) circonio, dicloruro de isopropiliden(3-terc-butilciclopentadienil) (3,6-di-terc-butilfluorenil) circonio, dicloruro de isopropiliden(3-terc-butilciclopentadienil) (octametiloctahidrodibenzofluorenil) circonio, difenilmetilen(3-terc-butilciclopentadienil) (fluorenil) circonio, dicloruro de difenilmetilen(3-terc-butilciclopentadienil) (2,7-di-terc-butilfluorenil) circonio, difenilmetilen(3-terc-butilciclopentadienil) (3,6-di-terc-butilfluorenil) circonio, dicloruro de difenilmetilen(3-terc-butilciclopentadienil) (octametiloctahidrodibenzofluorenil) circonio, dicloruro de ciclohexiliden(3-terc-butilciclopentadienil) (fluorenil) circonio, ciclohexiliden(3-terc-butilciclopentadienil) (2,7-di-terc-butilfluorenil) circonio, dicloruro de ciclohexiliden(3-terc-butilciclopentadienil) (3,6-di-terc-butilfluorenil) circonio, dicloruro de ciclohexiliden(3-terc-butilciclopentadienil) (octametiloctahidrodibenzofluorenil) circonio, dicloruro de fenilmetilmetilen(3-terc-butilciclopentadienil) (fluorenil) circonio, dicloruro de fenilmetilmetilen(3-terc-butilciclopentadienil) (2,7-di-terc-butilfluorenil) circonio, dicloruro de fenilmetilmetilen(3-terc-butilciclopentadienil) (3,6-di-terc-butilfluorenil) circonio, dicloruro de fenilmetilmetilen(3-terc-butilciclopentadienil) (octametiloctahidrodibenzofluorenil) circonio, dicloruro de isopropiliden(3-terc-butil-5-metilciclopentadienil) (fluorenil) circonio, dicloruro de isopropiliden(3-terc-butil-5-metilciclopentadienil) (2,7-di-terc-butilfluorenil) circonio, dicloruro de isopropiliden(3-terc-butil-5-metilciclopentadienil) (3,6-di-terc-butilfluorenil) circonio, dicloruro de isopropiliden(3-terc-butil-5-metilciclopentadienil) (octametiloctahidrodibenzofluorenil) circonio, dicloruro de difenilmetilen(3-terc-butil-5-metilciclopentadienil) (fluorenil) circonio, dicloruro de difenilmetilen(3-terc-butil-5-metilciclopentadienil) (2,7-di-terc-butilfluorenil) circonio, dicloruro de difenilmetilen(3-terc-butil-5-metilciclopentadienil) (3,6-di-terc-butilfluorenil) circonio, dicloruro de difenilmetilen(3-terc-butil-5-metilciclopentadienil) (octametiloctahidrodibenzofluorenil) circonio, dicloruro de ciclohexiliden(3-terc-butil-5-metilciclopentadienil) (fluorenil) circonio, dicloruro de ciclohexiliden(3-terc-butil-5-

metilciclopentadienil) (2,7-di-terc-butilfluorenil) circonio, dicloruro de ciclohexiliden(3-terc-butil-5-metilciclopentadienil) (3,6-di-terc-butilfluorenil) circonio, dicloruro de ciclohexiliden(3-terc-butil-5-metilciclopentadienil) (octametiloctahidridodibenzofluorenil) circonio, dicloruro de fenilmetilmetilen (3-terc-butil-5-metilciclopentadienil) (fluorenil) circonio, dicloruro de fenilmetilmetilen (3-terc-butil-5-metilciclopentadienil) (2,7-di-terc-butilfluorenil) circonio, dicloruro de fenilmetilmetilen (3-terc-butil-5-metilciclopentadienil) (3,6-di-terc-butilfluorenil) circonio, dicloruro de fenilmetilmetilen (3-terc-butil-5-metilciclopentadienil) (octametiloctahidridodibenzofluorenil) circonio, y compuestos de dibromuro, compuestos de dialquilo, compuestos de diaralquilo, compuestos de disilo, compuestos dialcoxi, compuestos ditio, compuestos de ácido disulfónico, compuestos diamino y compuestos difosfina de los compuestos de metaloceno anteriores, y compuestos correspondientes a los compuestos de metaloceno anteriores excepto que el metal central se sustituye por titanio o hafnio.

De los compuestos de metaloceno anteriores, se prefieren dicloruro de isopropiliden(ciclopentadienil) (fluorenil) circonio, dicloruro de isopropiliden(ciclopentadienil) (2,7-di-terc-butilfluorenil) circonio, dicloruro de isopropiliden(ciclopentadienil) (3,6-di-terc-butilfluorenil) circonio, dicloruro de isopropiliden(ciclopentadienil) (octametiloctahidridodibenzofluorenil) circonio, dicloruro de dibutilmetilen(ciclopentadienil) (fluorenil) circonio, dicloruro de dibutilmetilen(ciclopentadienil) (2,7-di-terc-butilfluorenil) circonio, dicloruro de dibutilmetilen(ciclopentadienil) (3,6-di-terc-butilfluorenil) circonio, dicloruro de dibutilmetilen(ciclopentadienil) (octametiloctahidridodibenzofluorenil) circonio, dicloruro de ciclohexiliden(ciclopentadienil) (fluorenil) circonio, dicloruro de ciclohexiliden(ciclopentadienil) (2,7-di-terc-butilfluorenil) circonio, dicloruro de ciclohexiliden(ciclopentadienil) (3,6-di-terc-butilfluorenil) circonio, dicloruro de ciclohexiliden(ciclopentadienil) (octametiloctahidridodibenzofluorenil) circonio, dicloruro de dimetilsilil(ciclopentadienil) (fluorenil) circonio, dicloruro de dimetilsilil(ciclopentadienil) (2,7-di-terc-butilfluorenil) circonio, dicloruro de dimetilsilil(ciclopentadienil) (3,6-di-terc-butilfluorenil) circonio y dicloruro de dimetilsilil(ciclopentadienil) (octametiloctahidridodibenzofluorenil) circonio.

Ejemplos específicos de los compuestos de metaloceno en los que los grupos adyacentes entre R^{17} a R^{20} sobre el anillo ciclopentadienilo se unen para formar un anillo de indenilo o un anillo de indenilo sustituido incluyen isopropiliden(indenil) (fluorenil) circonio, dicloruro de isopropiliden(indenil) (2,7-di-terc-butilfluorenil) circonio, dicloruro de isopropiliden(indenil) (3,6-di-terc-butilfluorenil) circonio, dicloruro de isopropiliden(indenil) (octametiloctahidridodibenzofluorenil) circonio, dicloruro de ciclohexiliden(indenil) (fluorenil) circonio, dicloruro de ciclohexiliden(indenil) (2,7-di-terc-butilfluorenil) circonio, dicloruro de ciclohexiliden(indenil) (3,6-di-terc-butilfluorenil) circonio, dicloruro de ciclohexiliden(indenil) (octametiloctahidridodibenzofluorenil) circonio, dicloruro dedimetilsilil(indenil) (fluorenil) circonio, dicloruro dedimetilsilil(indenil) (2,7-di-terc-butilfluorenil) circonio, dicloruro dedimetilsilil(indenil) (3,6-di-terc-butilfluorenil) circonio y dimetilsilil(indenil) (octametiloctahidridodibenzofluorenil) circonio. En la invención, dos o más tipos diferentes de los compuestos de metaloceno representados por la Fórmula [14] se pueden usar sin limitaciones.

Los compuestos de metaloceno con puentes representados por la Fórmula [14] se divulgan en el documento WO 01/27124.

Componentes (C)

- (c-1) Compuestos organometálicos representados en las Fórmulas [18], [19] y [20];
- (c-2) oxicompuestos de organoaluminio; y
- (c-4) compuestos que reaccionan con los componentes (A) y (B) para formar un par de iones.

Los compuestos (c-1) pueden ser aquellos divulgados en JP-A-H11-315109 y EP0874005A presentados por el presente solicitante.

De los compuestos organometálicos (c-1) representados por las Fórmulas [18], [19] y [20], son preferibles aquéllos que tienen la Fórmula [18]. Los ejemplos específicos de tales componentes incluyen trialquilaluminios tales como trimetilaluminio, trietilaluminio, triisopropilaluminio, triisobutilaluminio, trihexilaluminio, trioctilaluminio y tri-2-etilhexilaluminio; haluros de dialquilaluminio, tales como cloruro de dimetilaluminio, cloruro de dietilaluminio, cloruro de diisopropilaluminio, cloruro de diisobutilaluminio y bromuro de dimetilaluminio; sesquihaluros de alquilaluminio, tales como sesquicloruro de metilaluminio, sesquicloruro de etilaluminio, sesquicloruro de isopropilaluminio, sesquicloruro de butilaluminio y sesquibromuro de etilaluminio; dihaluros de alquilaluminio, tales como dicloruro de metilaluminio, dicloruro de etilaluminio, dicloruro de isopropilaluminio y dibromuro de etilaluminio; hidruros de alquilaluminio, tales como hidruro de dimetilaluminio, hidruro de dietilaluminio, hidruro de dihidrofenilaluminio, hidruro de diisopropilaluminio, hidruro de di-n-butilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, hidruro de diisohexilaluminio, hidruro de difenilaluminio, hidruro de diciclohexilaluminio, hidruro de di-sec-heptilaluminio e hidruro de di-sec-nonilaluminio; y alcóxidos de dialquilaluminio, tales como etóxido de dimetilaluminio, etóxido de dietilaluminio, metóxido de diisopropilaluminio y etóxido de diisobutilaluminio.

Estos compuestos pueden utilizarse individualmente, o pueden utilizarse dos o más clases en combinación.

Los oxicompuestos de organoaluminio (c-2) preferidos son aluminóxanos preparados a partir de trialquilaluminios o tricicloalquilaluminios. En particular, son preferibles los oxicompuestos de organoaluminio preparados a partir de

trimetilaluminio o triisobutilaluminio. Los oxicompuestos de organoaluminio pueden utilizarse individualmente, o pueden utilizarse dos o más clases en combinación.

Los ejemplos de los compuestos (c-4) capaces de reaccionar con el componente (A) y el componentes (B) para formar un par de iones incluyen ácidos de Lewis, compuestos iónicos, compuestos boranos y compuestos carboranos, como se describen en JP-A-H01-501950, JP-A-H01-502036, JP-A-H03-179005, JP-A-H03-179006, JP-A-H03-207703, JP-A-H03-207704, y la Patente de EE. UU. n° 5,321,106. También pueden emplearse compuestos heteropoli y compuestos isopoli. Estos compuestos pueden utilizarse sin límite.

Cuando el catalizador de la polimerización de la olefina de la invención se utiliza junto con un oxicompuesto de organoaluminio tal como el metilaluminoxano como componente cocatalizador, el catalizador muestra una muy alta actividad de polimerización para los compuestos de olefina. Más aún, un oxicompuesto de organoaluminio reacciona con el hidrógeno activo en el vehículo sólido, y un componente vehículo sólido que contenga el componente cocatalizador puede prepararse fácilmente. A la vista de estas ventajas, es preferible utilizar el oxicompuesto de organoaluminio (c-2) como componente (C).

Vehículos sólidos (S)

Los vehículos sólidos (S) se describirán a continuación. Se puede hacer referencia a los vehículos sólidos (S) simplemente como los componentes (S).

El vehículo sólido (S) utilizado opcionalmente en la invención es un compuesto inorgánico u orgánico en forma de granulado o de sólido de partículas finas. Los componentes descritos en lo que antecede en el presente documento se soportan en el vehículo sólido.

Los ejemplos de los compuestos inorgánicos incluyen óxidos porosos, haluros inorgánicos, arcillas, minerales de arcilla y compuestos con capas de intercambio iónico. Se utilizan preferiblemente los óxidos porosos o haluros inorgánicos descritos a continuación.

Los ejemplos de óxidos porosos incluyen SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , ZrO , TiO_2 , B_2O_3 , CaO , ZnO , BaO , ThO_2 , y complejos y mezclas que contengan estos óxidos, tales como zeolitas naturales o sintéticas, $\text{SiO}_2\text{-MgO}$, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, $\text{SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$, $\text{SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ y $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-MgO}$. De estos, son preferibles aquellos que contengan SiO_2 como componente principal.

Los óxidos inorgánicos pueden contener pequeñas cantidades de componentes de carbonato, sulfato, nitrato o componentes óxidos tales como Na_2CO_3 , K_2CO_3 , CaCO_3 , MgCO_3 , Na_2SO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, BaSO_4 , KNO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, Na_2O , K_2O y Li_2O .

Aunque estos óxidos porosos tienen varias propiedades dependiendo del tipo y proceso de preparación de los mismos, el vehículo adecuado para su uso en la invención tiene un diámetro de partícula de 0,2 a 300 μm , preferiblemente de 1 a 200 μm , un área superficial específica de entre 50 y 1200 m^2/g , preferiblemente de 100 a 1000 m^2/g , y un volumen de poro de entre 0,3 y 30 cm^3/g . En caso necesario, el vehículo puede calcinarse entre 100 y 1000°C, y preferiblemente entre 150 y 700°C antes de su uso.

Los ejemplos de haluros inorgánicos incluyen MgCl_2 , MgBr_2 , MnCl_2 y MnBr_2 . Los haluros inorgánicos pueden utilizarse tal cual o después de pulverizados por un molino de bola, un molino vibratorio o algo de ese tipo. Como alternativa, los haluros inorgánicos pueden disolverse en un disolvente como el alcohol y después precipitarse con un agente precipitador para utilizarse en forma de finas partículas.

Las arcillas generalmente contienen un mineral de arcilla como componente principal. Los compuestos con capa de intercambio iónico tienen una estructura de cristal en la que los planos formados por uniones iónicas o similares se apilan uno sobre otro en paralelo con una unión débil, y contienen iones intercambiables. La mayoría de los minerales de arcilla son compuestos con capa de intercambio iónico. Las arcillas, los minerales de arcilla y los compuestos con capa de intercambio iónico no se limitan a materiales naturales y pueden ser sintéticos.

Los ejemplos de tales arcillas, minerales de arcilla y compuestos con capa de intercambio iónico incluyen arcillas, minerales de arcilla y compuestos de iones cristalinos que tienen una estructura cristalina a capas como un tipo empaquetado hexagonal compacto, un tipo antimonio, un tipo CdCl_2 o un tipo CdI_2 .

Los ejemplos específicos de las arcillas y los de arcilla incluyen caolín, bentonita, arcilla kibushi, arcilla de alfarero, alofano, hisingerita, pirofillita, grupo de la mica, grupo de la montmorillonita, vermiculita, grupo del clorito, paligorskita, caolinita, nacrita, diquita y haloisita. Los ejemplos específicos de los compuestos con capa de intercambio iónico incluyen sales ácidas cristalinas de metales polivalentes, tales como $\alpha\text{-Zr}(\text{HAsO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2$, $\alpha\text{-Zr}(\text{KPO}_4)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\alpha\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2$, $\alpha\text{-Ti}(\text{HAsO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\alpha\text{-Sn}(\text{HPO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\gamma\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2$, $\gamma\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2$ y $\gamma\text{-Ti}(\text{NH}_4\text{PO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Las arcillas, los minerales de arcilla y los compuestos con capa de intercambio iónico tienen preferiblemente un

volumen de poro, como se ha medido en poros que tienen un radio de no menos de 20 Å por un método de penetración de mercurio, de 0,1 cc/g o más, particularmente de 0,3 a 5 cc/g. El volumen del poro se mide en los poros que tienen un radio de 20 a 3×10^4 Å por un método de penetración de mercurio utilizando un porosímetro de mercurio.

5 Cuando el vehículo utilizado tiene un volumen de poro de menos de 0,1 cc/g, medido en poros que tienen un radio de 20 Å o más, tiende a ser difícil obtener una alta actividad de polimerización.

10 Es preferible que las arcillas y los minerales de arcilla se traten químicamente. Puede utilizarse cualquier tratamiento químico en el presente documento, por ejemplo, un tratamiento de superficie para retirar impurezas adheridas a la superficie o un tratamiento para afectar la estructura cristalina de la arcilla. Los ejemplos específicos de tales tratamientos químicos incluyen tratamiento ácido, tratamiento alcalino, tratamiento salino y tratamiento con materia orgánica. El tratamiento ácido elimina impurezas de la superficie e incrementa el área superficial disolviendo cationes, tales como los de Al, Fe y Mg, desde la estructura cristalina. El tratamiento alcalino destruye la estructura cristalina de la arcilla para aportar un cambio en la estructura de la arcilla. El tratamiento salino y el tratamiento de materia orgánica producen un complejo iónico o un derivado orgánico que cause cambios en el área superficial o en la distancia entre capas.

20 El compuesto con capa de intercambio iónico puede agrandarse en la distancia entre capas cambiando los iones intercambiables entre capas con otros iones más grandes y más voluminosos por medio de las propiedades de intercambio de iones. Los iones voluminosos juegan un papel principal para soportar las estructuras en capas y se llaman pilares. La introducción de otras sustancias entre capas de un compuesto en capas se llama intercalación. Los ejemplos de compuestos huéspedes para intercalar incluyen compuestos inorgánicos catiónicos tales como TiCl_4 y ZrCl_4 ; alcóxidos metálicos tales como $\text{Ti}(\text{OR})_4$, $\text{Zr}(\text{OR})_4$, $\text{PO}(\text{OR})_3$ y $\text{B}(\text{OR})_3$ (en el que R es un grupo hidrocarbónico o similar); e iones de hidróxido metálico, tales como $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}]^{7+}$, $(\text{Zr}_4(\text{OH})_{14})^{2+}$ y $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{OCOCH}_3)_6]^+$. Estos compuestos pueden utilizarse individualmente o en combinación con dos o más tipos. La intercalación de estos compuestos puede realizarse en presencia de polímeros obtenidos por hidrólisis de alcóxidos metálicos tales como $\text{Si}(\text{OR})_4$, $\text{Al}(\text{OR})_3$ and $\text{Ge}(\text{OR})_4$ (donde R es un grupo de hidrocarburo o similar) o en presencia de compuestos inorgánicos coloidales tales como SiO_2 . Los ejemplos de los pilares incluyen óxidos que resultan de la deshidratación termal de los hidróxidos metálicos mencionados anteriormente intercalados entre capas.

35 Las arcillas, los minerales de arcilla y los compuestos con capa de intercambio iónico mencionados en lo que antecede pueden utilizarse tal cual o en deshidratación. Las arcillas, los minerales de arcilla y los compuestos con capa de intercambio iónico mencionados en lo que antecede pueden utilizarse tal cual o en deshidratación. Las arcillas los minerales de arcilla y los componentes con capa de intercambio iónico pueden utilizarse individualmente o en combinación de dos o más clases.

40 El componente orgánico es, por ejemplo, un sólido granulado o de partícula fina, con un diámetro de partícula que va de 10 a 300 µm. Constituyen ejemplos específicos de esto (co)polímeros principalmente compuestos de una olefina C2-14 tal como etileno, propileno, 1-buteno o 4-metil-1-penteno, (co)polímeros o productos reactivos formados principalmente por vinilciclohexano, estireno o divinilbenceno, y productos modificados de estos compuestos.

45 De los compuestos inorgánicos y los compuestos orgánicos descritos en lo que antecede en el presente documento, los óxidos porosos y los haluros inorgánicos, como cloruros inorgánicos, son preferibles.

Los catalizadores de la polimerización de la olefina de la invención pueden prepararse como se describe a continuación:

50 En una primera realización, los catalizadores de la polimerización de la olefina de la invención pueden prepararse añadiendo los componentes (A), (B) y (C) a un hidrocarburo inerte o a un sistema de polimerización que contenga un hidrocarburo inerte.

Los componentes pueden añadirse en cualquier orden, pero pueden añadirse preferiblemente en orden ejemplar, como se describe a continuación.

- 55 i) Los componentes se añaden al sistema de polimerización en el orden del componente (C), el componente (A) y el componente (B).
- ii) Los componentes se añaden al sistema de polimerización en el orden del componente (C), el componente (B) y el componente (A).
- iii) El componente (A) y el componente (C) se han mezclado y contactado. El producto de contacto se añade a un sistema de polimerización y a partir de ahí el componente (B) y el componente (C) están mezclados y en contacto. El contacto producto se añade al sistema de polimerización y a partir de ahí el componente (A) se añade al sistema de polimerización.
- 60 v) El componente (C) se añade a un sistema de polimerización. El componente (A) y el componente (B) se mezclan y contactan, y el producto contacto se añade al sistema de polimerización.
- 65 vi) Los componentes se añaden a un sistema de polimerización en el orden del componente (C), el componente (A) y el componente (B). El componente (C) se añade a partir de ahí al sistema de

polimerización.

vii) Los componentes se añaden al sistema de polimerización en el orden del componente (C), el componente (B) y el componente (A). El componente (C) se añade a partir de ahí al sistema de polimerización.

viii) El componente (A) y el componente (C) están mezclados y en contacto, y el producto de contacto se añade al sistema de polimerización. El componente (B) se mezcla y hace contactos juntos, y el producto del contacto se añade al sistema de polimerización, y el componente (B) se añade a continuación al sistema de polimerización, y el componente (C) se añade de nuevo al sistema de polimerización.

ix) El componente (B) y el componente (C) se mezclan y contactan y el producto se incluye en un sistema de polimerización. El producto del contacto se añade a un sistema de polimerización. El componente (A) se añaden al sistema de polimerización y el componente (C) se añade de nuevo al sistema de polimerización.

x) El componente (C) se añade a un sistema de polimerización. El componente (A) y el componente (B) están mezclados y en contacto, y el producto de contacto se añade al sistema de polimerización. El componente (C) se añade de nuevo al sistema de polimerización.

De estas, las secuencias de adición i), ii) y v) son preferidas de manera particular.

En una segunda realización, el catalítico de la polimerización de la olefina de la invención puede prepararse añadiendo un componente sólido de catalizador (K1) formado por el vehículo sólido (S) y los componentes (C) y (A), y un componente del catalizador sólido (K2) formado por el vehículo sólido (S) y los componentes (C) y (B) a un hidrocarburo inerte o un sistema de polimerización que cuente un hidrocarburo inerte.

Los componentes pueden crecer en contacto con cualquier pedido, pero es preferible contactar con ella en pedido ejemplares como el descrito a continuación.

xi) El componente (C) entra en contacto con el componente (S) y después con el componente (A) para formar un componente de catalizador sólido (K1). Por otro lado, el componente (C) entra en contacto con el componente (S) y después con el componente (B) para formar un componente de catalizador sólido (K2). Estos componentes catalizadores se utilizan en polimerización.

xii) El componente (A) entra en contacto con el componente (C) y después con el componente (S) para formar un componente catalizador sólido (K1). Por otro lado, el componente (B) entra en contacto con el componente (C) y por otro lado con el componente (S) para formar un componente catalítico sólido. Estos componentes catalizadores se utilizan en polimerización.

xiii) El componente (C) entra en contacto con el componente (S) y después con un producto de grupo entre el componente (A) y el componente (C) para formar un componente catalizador sólido (K1). Aparte, el componente (C) entra en contacto con el componente (S) y después con un producto de contacto entre el componente (B) y el componente (C) para formar un componente catalizador sólido.

xiv) El componente (C) entra en contacto con el componente (S), después con el (A) y después otra vez con el componente (C) para formar un componente catalizador sólido (K1). Por separado, el componente (C) entra en contacto con el componente (S), después con el componente (B) y de nuevo otra vez con el componente (C) para formar un componente catalizador sólido (K2). Estos componentes catalizadores se utilizan en polimerización..

De estas, las secuencias de contacto xi) y xiii) son particularmente preferibles.

En una tercera realización, los catalizadores de la polimerización de olefinas (K3) de la invención pueden estar preparados para entrar en contacto con el componente (A), el componente (B), el componente (C) y el vehículo sólido (S) en un hidrocarburo inerte.

Los componentes pueden entrar en contacto unos con otros en cualquier orden, pero es preferible que contacten en orden ejemplar, como se indica a continuación.

xv) El componente (S) se mezcla y se pone en contacto con el componente (C). La mezcla del contacto se pone en contacto con el componente (A) y después con el componente (B).

xvi) El componente (S) se mezcla y se pone en contacto con el componente (C). La mezcla del contacto se pone en contacto con el componente (B) y después con el componente (A).

xvii) El componente (S) se mezcla y se pone en contacto con el componente (C). La mezcla del contacto se pone en contacto con una mezcla de contacto de los componentes (A) y (B).

xviii) El componente (A) se mezcla y se pone en contacto con el componente (B). La mezcla del contacto se pone en contacto con el componente (C) y después con el componente (S).

xix) El componente (S) se pone en contacto con el componente (C). El producto del contacto se pone en contacto con el componente (C), después con el componente (A) y el componente (B).

xx) El componente (S) se pone en contacto con el componente (C). El producto del contacto se pone en contacto con el componente (C), después con el componente (B) y el componente (A).

xxi) El componente (S) se pone en contacto con el componente (C). El producto del contacto se pone en contacto con el componente (C) y después con una mezcla del contacto de los componentes (A) y (B).

xxii) El componente (S) se mezcla y se pone en contacto con el componente (C). La mezcla del contacto se pone en contacto con una mezcla del contacto de los componentes (A), (B) y (C).

xxiii) El componente (S) se mezcla y se pone en contacto con el componente (C). La mezcla del contacto se pone en contacto con una mezcla del contacto de los componentes (A) y (C) y después con el componente (B).

xxiv) El componente (S) se mezcla y se pone en contacto con el componente (C). La mezcla del contacto se pone en contacto con una mezcla del contacto de los componentes (B) y (C) y después con el componente (A).

xxv) El componente (S) se pone en contacto con el componente (C). El producto del contacto se pone en contacto con el componente (C), después con una mezcla del contacto de los componentes (A) y (C) y con una mezcla de los componentes (B) and (C).

xxvi) El componente (S) se pone en contacto con el componente (C). El producto del contacto se pone en contacto con el componente (C), después con una mezcla del contacto de los componentes (B) y (C) y con una mezcla del contacto de los componentes (A) and (C).

xxvii) El componente (S) se pone en contacto con el componente (C). El producto del contacto se pone en contacto con el componente (C) y con una mezcla del contacto de los componentes (A), (B) y (C).

xxviii) Una mezcla de los componentes (A) y (C) y una mezcla de los componentes (B) y (C) se mezclan. La mezcla entonces se pone en contacto con un producto del contacto de los componentes (S) y (C).

xxix) Una mezcla de los componentes (A) y (C) y una mezcla de los componentes (B) y (C) se mezclan. La mezcla entonces se pone en contacto con un producto obtenido con el contacto del componente (S) y el componente (C) y poniendo el producto de contacto resultante en contacto con el componente (C).

Cuando se utiliza una multitud de componentes (C), los componentes (C) pueden ser iguales o diferentes entre sí. De estas secuencias de contacto, son preferibles las secuencias xv), xvi), xvii), xxii), xxiii) y xxiv), y las secuencias xvii) y xxii) son más preferibles.

En las secuencias de contactos ejemplares descritas en lo que antecede, el paso (P1), que incluye poner en contacto los componentes (S) y (C), el paso (P2), que incluye poner en contacto los componentes (S) y (A), el paso (P3), que incluye poner en contacto los componentes (S) y (B), y el paso que incluye poner en contacto los componentes (S), (A) y (B), pueden realizarse en presencia de al menos un componentes (G) seleccionado de los bloques de óxido de polialquileño (g-1), amidas alifáticas mayores (g-2), óxidos de polialquileño (g-3), alquil éteres óxido de polialquileño (g-4), alquil dietanol aminas (g-5) y alquilaminas de polioxialquileño (g-6). La presencia de los componentes (G) evita la suciedad durante la polimerización y mejora las propiedades de las partículas de los polímeros que pueden obtenerse. De los componentes (G), (g-1), (g-2), (g-3) y (g-4) son preferibles, y (g-1) y (g-2) son particularmente preferibles.

Los disolventes utilizados en la preparación de de los componentes catalíticos sólidos incluyen disolventes hidrocarbonados inertes, y más específicamente hidrocarburos alifáticos tales como propano, butano, pentano, hexano, heptano, octano, decano, dodecano y querosina; hidrocarburos alicíclicos tales como ciclopentano, ciclohexano y metilciclopentano; hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno y xileno; hidrocarburos halogenados tales como croluro de etileno, clorobenceno y diclorometano; y mezclas de estos hidrocarburos.

Cuando el componente (C) y el componente (S) entran en contacto, el sitio reactivo del componente (C) y el sitio reactivo del componente (S) reaccionan entre sí para formar una unión química, que tiene como resultado un producto del contacto entre el componente (C) y el componente (S). El tiempo de contacto del componente (C) y el componente (S) está normalmente en un rango de entre 0 y 20 horas, y preferiblemente entre 0 y 10 horas. La temperatura de contacto se encuentra normalmente en el rango entre -50 y 200°C, y preferiblemente entre -20 y 120°C. Si el contacto inicial entre los componentes (C) y (S) tiene lugar precipitadamente, el calor de la reacción o la energía de la reacción rompe el componente (S) y causa una morfología deteriorada del componente sólido catalizador que se obtiene. El uso de dicho componente en la polimerización dificultará continuamente el funcionamiento debido a la mala morfología del polímero. Así pues, el contacto inicial de los componentes (C) y (S) debe realizarse preferiblemente a una baja temperatura de entre -20 y 30°C para evitar la generación de calor reactivo. En otra realización preferida, la reacción se lleva a cabo a un ritmo que permite mantener la temperatura del contacto inicial mientras se controla el calor reactivo. Estas realizaciones preferidas también se aplican en los casos en los que los componentes (C) y (S) se ponen en contacto y el producto del contacto se pone a su vez en contacto con el componente (C). La proporción molar al poner en contacto los componentes (C) y (S), (componente (C) /componente (S)), puede seleccionarse adecuadamente. Cuanto más alta es la proporción molar, mayores son las cantidades de los componentes (A) y (B) que pueden ponerse en contacto con el producto del contacto, lo que resulta en una mejora en la actividad del componente catalítico sólido.

La proporción molar del componente (C) al componente (S) [= cantidad molar del componente (C) /cantidad molar del componente (S)] se encuentra preferiblemente en el rango de 0,2 a 2,0, y particularmente preferible es el rango de 0,4 a 2,0.

El contacto del producto de contacto de los componentes (C) and (S) con el componente (A) y el componente (B) tiene lugar normalmente durante 0 a 5 horas, preferiblemente de 0 a 2 horas, y a -50 a 200°C, preferiblemente de

-50 a 100°C. Las cantidades de contacto de los componentes (A) y (B) dependen en gran medida de la clase y cantidad del componente (C). En el caso del componente (c-1), los componentes se utilizan en cantidades tales como la proporción molar [(c-1)/M] del componente (c-1) a todos los átomos de metal de transición (M) en el componente (A) y el componente (B) se encuentra generalmente en el rango de 0,1 a 100 000, y preferiblemente de 0,05 a 50 000. En el caso del componente (c-2), los componentes se utilizan en cantidades tales como la proporción molar [(c-2)/M] de los átomos de aluminio en el componente (c-2) a todos los átomos de metales de transición (M) del componente (A) y el componente (B) se encuentra generalmente en el rango de entre 10 y 50 000, y preferiblemente entre 20 y 10 000. En el caso del componente (c-3), los componentes se utilizan en cantidades como la proporción molar [(c-3)/M] del componente (c-3) a todos los átomos de metales de transición (M) en el componente (A) y el componente (B) se encuentra generalmente en el rango de 1 a 10 y preferiblemente de 1 a 5. La proporción molar del componente (C) a todos los átomos de metales de transición (M) en el componente (A) y el componente (B) puede ser determinado por espectrometría de emisión óptica de plasma de acoplamiento inductivo (ICP por sus siglas en inglés).

El índice cuantitativo del componente (A) y el componente (B) puede determinarse adecuadamente dependiendo del peso molecular y la distribución del peso molecular de la poliolefina deseados. En una realización preferida, el índice de un polímero proporcionado por el componente (A) y un polímero por el componente (B) [= cantidad de polímero proporcionado por el componente (A)/cantidad de polímero proporcionado por el componente (B)] se encuentra en el rango de 40/60 a 95/5, preferiblemente de 50/50 a 95/5, y particularmente preferible entre 60/40 y 95/5. Aquí es preferible que la cantidad de polímero proporcionada por el componente (A) sea mayor, porque el componente (A) proporciona macromonómeros y una mayor cantidad de tales macromonómeros es más ventajosa en la formación de ramificaciones de cadena larga. La proporción molar de los componentes (A) y (B) en términos de componente de metal de transición no está limitada siempre que se satisfaga el índice de cantidades de polímeros que antecede. El índice puede seleccionarse adecuadamente dependiendo del índice de actividades mostradas por cada uno de los componentes catalíticos sólidos obtenidos de poner en contacto el producto de los componentes (S) y (C) con el componente (A) o el componente (B). Las proporciones de polímeros aportados por los componentes (A) y (B) pueden determinarse en base al pico de separación, como se describirá más adelante.

Procesos de polimerización de olefinas utilizando catalizadores de polimerización de olefinas (b)

Los componentes catalizadores sólidos descritos aquí en lo que antecede, pueden utilizarse directamente para catalizar (co) polimerización de olefinas. Como alternativa, una olefina puede prepolimerizarse con el componente catalizador sólido para dar un componente catalizador sólido prepolimerizado.

El componente catalizador sólido prepolimerizado puede prepararse prepolimerizando una olefina en presencia del componente catalizador sólido, normalmente en un disolvente de hidrocarburo inerte. La prepolimerización puede realizarse a través de diferentes procesos, tales como procesos discontinuos, procesos semicontínuos o procesos continuos, bajo cualquier condición de presión, como presión reducida, presión normal o presión aumentada. En una realización preferida de la prepolimerización, el componente catalítico sólido prepolimerizado es forma en una cantidad de 0,01 a 1000 g, preferiblemente 0,1 a 800 g, y más preferiblemente 0,2 a 500 g por 1 g del componente catalítico sólido.

En una realización, el componente catalítico sólido prepolimerizado formado en el disolvente de hidrocarburo inerte puede separarse de la suspensión y resuspenderse en un disolvente de hidrocarburo inerte, y una olefina puede añadirse a la suspensión obtenida o puede añadirse una vez que la suspensión se ha secado.

La temperatura de prepolimerización puede encontrarse en el rango de -20 a 80°C, preferiblemente de 0 a 60°C, y el tiempo de prepolimerización puede variar de 0,5 a 100 horas, preferiblemente de 1 a 50 horas. La olefina utilizada en la prepolimerización es similar a la olefina que debe utilizarse en la polimerización que se describirá más adelante. Preferiblemente, la olefina utilizada en la prepolimerización es una olefina con base de etileno.

Los componentes catalizadores sólidos descritos aquí en lo que antecede pueden utilizarse sin límite en la prepolimerización. Cuando sea necesario, puede utilizarse el componente (C), y en particular puede utilizarse preferiblemente un compuesto de organoaluminio (c-1) representado por la Fórmula (II). Cuando se utiliza el componente (C), la proporción molar de los átomos de aluminio (Al-C) del componente (C) al compuesto de metal de transición, (componente (C)/compuesto de metal de transición), puede encontrarse en el rango de 0,1 a 10 000, y preferiblemente de 0,5 a 5000.

La concentración de componentes catalíticos sólidos en el sistema de prepolimerización, es decir, los componentes catalíticos sólidos/litro de volumen de polimerización, se encuentra normalmente en el rango entre 1 y 1000 g/L, y es deseable que sea entre 10 y 500 g/L. La prepolimerización puede llevarse a cabo en presencia del componente (G) para inhibir la suciedad o mejorar las propiedades de las partículas.

El componente (G) puede por lo general mezclarse y ponerse en contacto con los componentes catalizadores sólidos a una temperatura similar a la de prepolimerización. La cantidad del mismo en base a 100 partes por peso de los componentes catalizadores sólidos está en el rango entre 0,1 y 20 partes por peso, preferiblemente entre 0,3 y

10 partes por peso, y más preferible 0,4 a 5 partes por peso.

Para mejorar la fluidez de los componentes catalizadores prepolimerizados o para inhibir la aparición del punto de calor, difusión o acumulación de polímeros durante la polimerización, los componentes catalizadores prepolimerizados producidos por la prepolimerización pueden ponerse en contacto con el componente (G). En este caso, el componente (G) es preferiblemente (g-1), (g-2), (g-3) o (g-4), y particularmente preferibles (g-1) o (g-2).

La anterior mezcla/contacto con el componente (G) se realiza normalmente a entre -50 y 50°C, preferiblemente entre -20 y 50°C, y para 1 a 1000 minutos, preferiblemente entre 5 y 600 minutos.

Cuando los componentes catalizadores sólidos se mezclan y ponen en contacto con el componente (G), el componente (G) se usa en una cantidad de 0,1 a 20 partes en peso, preferentemente de 0,3 a 10 partes en peso y más preferentemente de 0,5 a 5 partes en peso en base a 100 partes en peso de los componentes catalizadores sólidos.

Los componentes catalizadores sólidos y el componente (G) se pueden mezclar y poner en contacto con un hidrocarburo inerte como disolvente. Ejemplos de disolventes hidrocarburos inertes son como se ha descrito anteriormente en el presente documento.

Los componentes catalizadores prepolimerizados se pueden secar para dar los componentes catalizadores prepolimerizados que se pueden usar como un catalizador de la polimerización de olefinas en la invención. El componente catalizador prepolimerizado normalmente se seca después de separar el componente catalizador prepolimerizado del medio de dispersión del hidrocarburo mediante, por ejemplo, filtración de la suspensión.

Los componentes catalizadores prepolimerizados se pueden secar bajo una corriente de un gas inerte a una temperatura no superior a 70 °C y, preferentemente, en el intervalo de 20 a 50 °C. El componente catalizador prepolimerizado desecado preferentemente tiene un contenido en componentes volátiles de no más de 2,0% en peso y, preferentemente, de no más de 1,0% en peso. Es más preferible un contenido en componentes volátiles menor en el componente catalizador prepolimerizado. El límite del mismo no está particularmente restringido, pero es prácticamente 0,001% en peso. El tiempo de desecación depende de la temperatura de desecación, pero normalmente está en el intervalo de 3 a 8 horas.

Si el contenido en componente volátil en el componente catalizador prepolimerizado desecado supera el 2,0% en peso, el componente catalizador prepolimerizado desecado muestra menor fluidez y puede no suministrarse de forma estable a un reactor de polimerización. El ángulo de reposo del componente catalizador prepolimerizado desecado no es superior a 50°, preferentemente en el intervalo de 5 a 97° y, más preferentemente, de 10 a 45°. Si ángulo de reposo del componente catalizador prepolimerizado desecado supera los 50°, la fluidez del componente catalizador prepolimerizado desecado es baja y el componente puede no suministrarse de forma estable a un reactor de polimerización.

El contenido en componente volátil en el componente catalizador prepolimerizado desecado se puede determinar mediante un procedimiento de pérdida de peso o mediante cromatografía de gases.

En un procedimiento de pérdida de peso, el componente catalizador prepolimerizado desecado se calienta a 110°C durante 1 hora en una atmósfera de gas inerte y la pérdida de peso resistente se obtiene en porcentaje respecto al peso del componente catalizador prepolimerizado desecado antes de calentar.

En un procedimiento de cromatografía de gases, los componentes volátiles tales como hidrocarburos se extraen del componente catalizador prepolimerizado desecado, se traza una curva de calibración de acuerdo con un procedimiento estándar interno y el contenido en componentes volátiles se determina en % en peso del área de la CG.

En la determinación del contenido en componentes volátiles del componente catalizador prepolimerizado se adopta un procedimiento de pérdida de peso cuando el contenido en componentes volátiles en el componente catalizador prepolimerizado desecado es de aproximadamente 1% en peso o más y se adopta un procedimiento de cromatografía de gases cuando el contenido en componentes volátiles en el componente catalizador prepolimerizado es de aproximadamente 1% en peso o menos.

Ejemplos de gases inertes usados para la desecación de los componentes catalizadores prepolimerizados incluyen gas nitrógeno, gas argón y gas neón. En los gases inertes, es deseable que la concentración de oxígeno no sea más de 20 ppm, preferentemente no más de 10 ppm, más preferentemente no más de 5 ppm y el contenido en agua no es más de 20 ppm, preferentemente no más de 10 ppm, más preferentemente no más de 5 ppm. Si la concentración de oxígeno y el contenido en agua en el gas inerte supera los intervalos anteriores, la actividad de polimerización de olefinas de los componentes catalizadores prepolimerizados desecados puede verse considerablemente deteriorada.

Los componentes catalizadores prepolimerizados desecados para la polimerización de olefinas de acuerdo con la invención tienen una fluidez excelente y se pueden suministrar de forma estable a un reactor de polimerización. Dado que el disolvente usado para suspender el componente catalizador se ha eliminado y no se permite su uso en un sistema de polimerización en fase de gas, la polimerización se puede realizar de forma estable.

A continuación se describirán procedimientos para producir los polímeros de etileno de acuerdo con la presente invención. Los polímeros de etileno de la invención se obtienen polimerizando o copolimerizando olefinas en presencia del catalizador de polimerización de olefinas descrito en el presente documento anteriormente. Los polímeros de etileno de la invención contienen etileno a no menos de 10% mol en el polímero.

En la invención, la polimerización se puede llevar a cabo mediante cualquier procedimiento de polimerización en fase líquido tal como polimerización en solución y polimerización en suspensión, y procedimientos de polimerización en fase de gas. La polimerización catalizada por el catalizador de la polimerización de olefinas de la primera realización de la invención se realiza, preferentemente, mediante un procedimiento de polimerización en solución. La polimerización en presencia de los componentes catalizadores sólidos de acuerdo con la segunda o la tercera realización de la invención se lleva a cabo, preferentemente, mediante un procedimiento de polimerización en suspensión o un procedimiento de polimerización en fase de gas.

El procedimiento de polimerización en fase líquida puede usar un disolvente de hidrocarburo inerte. Ejemplos de los mismos incluyen hidrocarburos alifáticos tales como propano, butano, pentano, hexano, heptano, octano, decano, dodecano y querosina; hidrocarburos alicíclicos tales como ciclopentano, ciclohexano y metilciclopentano; hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno y xileno, hidrocarburos halogenados tales como cloruro de etileno, clorobenceno, diclorometano y mezclas de estos hidrocarburos. La propia olefina se puede usar como disolvente.

En la polimerización de olefinas con el catalizador de la polimerización de olefinas, el componente (A) y el componente (B) se usan cada uno en una cantidad de 10^{-12} a 10^{-1} mol, y, preferentemente, de 10^{-8} a 10^{-2} mol por litro del volumen de reacción. Como componente (C) particularmente preferentemente se puede usar un compuesto de organoaluminio (c-1) representado por la Fórmula (II).

En la polimerización de olefinas con los componentes catalizadores sólidos, la temperatura de polimerización normalmente está en el intervalo de -50 a $+200^{\circ}\text{C}$, preferentemente de 0 a 170°C , particularmente preferentemente de 60 a 170°C y la presión de polimerización generalmente está en el intervalo de la presión atmosférica a 100 kg/cm^2 , preferentemente de presión atmosférica a 50 kg/cm^2 . La polimerización se puede llevar a cabo de forma discontinua, semicontinua o continua. También es posible realizar la polimerización en dos o más etapas en diferentes condiciones de reacción.

El peso molecular del polímero de etileno obtenible se puede controlar mediante la presencia de hidrógeno en el sistema de polimerización o cambiando la temperatura de polimerización. En la polimerización, el componente (G) se puede usar para inhibir la suciedad o mejorar las propiedades de las partículas.

Para la polimerización, uno o más monómeros de olefinas se seleccionan de etileno y olefinas C3-20. En una realización preferida, al menos uno de los monómeros es etileno o propileno. En una realización particularmente preferida de la polimerización de olefinas, el etileno se homopolimeriza o etileno y una olefina C3-20 se copolimerizan. Ejemplos de las olefinas C3-20 incluyen α -olefinas tales como propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno y 1-eicoseno; y olefinas cíclicas tales como ciclopenteno, ciclohepteno, norborneno, 5-metil-2-norborneno, tetraciclododeceno y 2-metil-1,4,5,8-dimetano-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahidronaftaleno. Ejemplos adicionales incluyen estireno, vinilciclohexano, dieno, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido fumárico, anhídrido maleico; y monómeros polares tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo y ácido metacrílico.

En general, los catalizadores de la polimerización de olefinas aumentan la actividad de los polímeros de etileno porque el peso molecular de los polímeros de etileno es menor o la proporción de dobles enlaces terminales es mayor, de modo que da un gran número de ramificaciones de cadena larga. El componente (A) en la invención puede dar polímeros que tienen un peso molecular relativamente bajo y un gran número de dobles enlaces terminales. Dichos polímeros se combinan de forma eficaz con el componente (B) para dar polímeros que tienen un gran número de ramificaciones de cadena larga en comparación con los polímeros convencionales. Además, la actividad de polimerización del componente (A) proporciona una productividad elevada en la producción de los polímeros que tienen un gran número de ramificaciones de cadena larga.

Características generales de los polímeros de etileno proporcionados por los catalizadores de la polimerización de olefinas (b)

En general, los catalizadores de la polimerización de olefinas aumentan la actividad de los polímeros de etileno (macromonómeros) porque el peso molecular de los polímeros de etileno (macromonómeros) es menor o la proporción de dobles enlaces terminales es mayor, de modo que da un gran número de ramificaciones de cadena

larga. El componente (A) en la invención puede dar polímeros que tienen un peso molecular relativamente bajo y un gran número de dobles enlaces terminales. Dichos polímeros se combinan de forma eficaz con el componente (B) para dar polímeros que tienen un gran número de ramificaciones de cadena larga en comparación con los polímeros convencionales. Además, la actividad de polimerización del componente (A) proporciona una productividad elevada en la producción de los polímeros que tienen un gran número de ramificaciones de cadena larga.

Los polímeros de etileno producidos polimerizando etileno o copolimerizando etileno y una olefina C3-20 en presencia del catalizador de la polimerización de olefinas (b) tienen las características siguientes.

Características

Se observan dos o más picos en la cromatografía de permeación en gel (GPC) y el Log (M_{Max}) en la parte superior del pico del pico máximo está en el intervalo de $3,8 \leq \text{Log}(M_{Max}) \leq 4,6$, y, preferentemente, $4,0 \leq \text{Log}(M_{Max}) \leq 4,4$. La intensidad del pico (H_{Max}) del pico máximo y la intensidad del pico ($H_{segundo}$) del pico máximo segundo tienen la relación: $H_{Max} \geq 2 \times H_{segundo}$

La cromatografía de permeación en gel (GPC) se realiza con el uso de cromatografía de permeación en gel (GPC) Alliance GPC 2000 (cromatografía de exclusión por tamaño a temperatura alta) fabricada por Waters y se registra una curva de distribución del peso molecular. Las condiciones de la cromatografía de permeación en gel son las siguientes.

Cromatografía y condiciones

Cromatografía: Cromatografía de permeación en gel Alliance GPC 2000 (Waters)

Software de análisis: Sistema de datos para cromatografía Empower (Waters)

Columnas: Dos columnas TSK gel GMH₆-HT + dos columnas TSK gel GMH₆-HTL (Cada una con un diámetro interno de 7,5 mm y 30 cm de longitud, fabricado por TOSOH CORPORATION)

Fase móvil: o-diclorobenceno (= ODCB) (reactivo de calidad especial fabricado por Wako Pure Chemical Industries Ltd.)

Detector: Refractrómetro diferencial (integrado en la cromatografía)

Temperatura de la columna: 140°C

Caudal: 1,0 ml / min

Cantidad de inyección: 500 µl

Intervalos de tiempo para la obtención de muestras: 1 s

Concentración de la muestra: 0,15 % (p/v)

Calibrado del peso molecular Poliestirenos monodispersos (fabricados por TOSOH CORPORATION)/con un peso molecular que va desde 495 a 20.600.000.

La curva de distribución del peso molecular y los pesos moleculares promedio se calculan en términos de polietileno de acuerdo con un procedimiento de calibrado general descrito en J. Polym. Sci., B5, 753, Z. Crubisic, P. Rempp, H. Benoit (1967).

En la invención, el pico máximo en la GPC se define como (i) un punto en una curva GPC en la cual se alcanza el valor máximo local o (ii) un punto en una curva GPC que da el valor máximo local o mínimo local en diferenciación secundaria de la curva GPC. En el caso en que los picos solapan entre sí y, en consecuencia, se observa un único pico o con hombros, el pico máximo se puede determinar con eficacia en base a los valores máximos locales y mínimos locales en diferenciación secundaria.

Cuando a las intensidades de pico de los picos determinados por el procedimiento anterior se les asigna la letra H y a la intensidad de pico del pico máximo y la del segundo pico máximo segundo se les asigna el código H_{Max} y $H_{segundo}$ respectivamente, las intensidades de los picos satisfacen la relación. $H_{Max} \geq 2 \times H_{segundo}$

En los polímeros de etileno de acuerdo con la invención, el pico máximo que da Log (M_{Max}) en la parte superior del pico y H_{Max} normalmente se asigna a los polímeros catalizados por el componente A y el pico que da $H_{segundo}$ con frecuencia se asigna a los polímeros mediante el componente (b) o es un tercer pico como se describirá más adelante.

Los polímeros proporcionados por el componente (A) muestran un peso molecular relativamente pequeño en un gráfico de GPC y tienen dobles enlaces terminales que se comportan como parte de monómeros (macromonómeros) que se polimerizan formando ramificaciones de cadena larga. Con detalle, es más ventajoso para la formación de ramificaciones de cadena larga que los polímeros proporcionados por el componente (A) representen una gran proporción de los polímeros producidos en la polimerización.

Aunque los pesos moleculares más bajos de los polímeros proporcionados por el componente (A) son más ventajosos para la formación de ramificaciones de cadena larga, un peso molecular excesivamente pequeño tiene como resultado una resistencia mecánica menor de los artículos conformados tales como películas o produce fallos

de operaciones debido a la fijación de los polímeros a las paredes del polimerizador. Si el peso molecular es grande, estos polímeros no se incorporan como macromonómeros para dificultar la formación de ramificaciones de cadena larga. Por tanto, el peso molecular está, deseablemente, en un intervalo adecuado.

Los polímeros obtenidos en el presente documento proporcionan sustancialmente tres picos. El primer pico se asigna a los polímeros proporcionados por el componente (A) (también denominado el pico del componente (A), el segundo pico deriva de los polímeros proporcionados por el componente (B) (también denominado el pico del componente (B), y el tercer pico se observa cuando se usan los componentes (A) y (B) (en lo sucesivo en el presente documento también el tercer pico). La proporción de estos picos se puede determinar con precisión separando los picos mediante un procedimiento como se describe más adelante.

En el caso en que los picos solapan entre sí y, en consecuencia, se observa un único pico o con hombros, los picos se pueden separar mediante un procedimiento que se describe más adelante y la proporción entre el pico del componente (A), el pico del componente (B), y el tercer pico se puede determinar con precisión.

Los picos en la curva de peso molecular (G1) de un polímero de etileno producido por el proceso de polimerización de acuerdo con la invención se separaron mediante el procedimiento siguiente usando una curva de peso molecular (G2) de un polímero de etileno que se catalizó con un catalizador compuesto por el componente (A), el componente (C) y el componente (S) (el polímero también se puede denominar polímero proporcionado por el componente (A) solo) y una curva de peso molecular (G3) de un polímero de etileno catalizado por un catalizador particulado compuesto por el componente (S) (el polímero también se puede denominar polímero proporcionado por el componente (B) solo) donde las condiciones de polimerización eran idénticas a las de la producción del polímero de etileno de la presente invención. En el presente documento, las curvas de peso molecular obtenidas mediante medición GPC como se ha descrito anteriormente y el cálculo para la separación de los picos se realizó usando Excel[®] 97 fabricado por Microsoft Corporation.

[1] Con respecto a los datos numéricos de las curvas de peso molecular (G1), (G2) y (G3), se obtuvo el Log (peso molecular) a intervalos de 0,02, y la intensidad [dwt/d(log peso molecular)] se normalizó de un modo tal que el área de la curva de peso molecular fue 1.

[2] Se preparó una curva sintética (G4) a partir de las curvas (G2) y (G3).

[3] Las intensidades en los pesos moleculares en (G2) y (G3) se modificaron adecuadamente mediante una fracción constante tal que el valor absoluto de la diferencia entre las intensidades en los pesos moleculares en (G1) y (G4) no fuera más de 0,0004. En el lado de un peso molecular alto, la intensidad en (G1) y la intensidad en (G4) diferían en más de 0,0004 en valor absoluto debido a la influencia del tercer pico. En vista de esto, las intensidades en (G2) y (G3) se modificaron tal que el valor absoluto de la diferencia entre las intensidades en (G1) y (G4) no fue más de 0,0004 cuando el peso molecular era menor.

[4] la región hallada en el lado de un peso molecular más alto que la parte superior del pico y en la que las curvas (G1) y (G4) no solapaban entre sí, es decir (G5) [(G1) - (G4)], se definió como el tercer pico. La fracción en peso W_a de los polímeros proporcionados por el componente (A), la fracción en peso W_b de los polímeros proporcionados por el componente (B) y la fracción en peso W_3 del tercer pico se calculan del siguiente modo.

$$W_a = S(G2) / S \quad (4)$$

$$W_b = S(G3) / S \quad (5)$$

$$W_3 = S(G5) / S \quad (6)$$

Aquí, S (G2) y S (G3) representan las áreas de los picos en (G2) y (G3) tras la modificación de las intensidades y S (G4) y S (G5) son las áreas de los picos en (G4) y (G5).

Las fracciones en peso W_a , W_b y W_3 se pueden determinar adecuadamente en función de los pesos moleculares deseados y la distribución del peso molecular de las poliolefinas diana. En una realización preferida, $40\% < W_a \leq 95\%$, $5\% < W_b \leq 60\%$ y $2\% \leq W_3 \leq 30\%$. En una $60\% < W_a \leq 95\%$, $5\% < W_b \leq 40\%$ y $2\% \leq W_3 \leq 20\%$. Es preferible una proporción más alta de los polímeros proporcionados por el componente (A) porque una cantidad mayor de las macromoléculas proporcionadas por el componente (A) es más ventajosa para la formación de ramificaciones de cadena larga.

A continuación se describen los polímeros de etileno (i a iv) que se obtienen mediante homopolimerización o copolimerización de etileno en presencia del catalizador de la polimerización de olefinas (b). En la descripción siguiente las propiedades se miden mediante los procedimientos siguientes.

Identificación de compuestos

Los compuestos obtenidos en los ejemplos sintéticos se identifican mediante RMN de ^1H a 270 MHz (GSH-270 fabricado por JEOL Ltd.), FD-espectrometría de masas (FD-EM) (SX-102A fabricado por JEOL Ltd.) y cromatografía de gases-espectrometría de masas (CG-EM) (CGEM-QP5050A fabricado por Shimadzu Corporation).

Análisis cuantitativo de las estructuras terminales

Las estructuras terminales (el número de dobles enlaces) de los polímeros se determinan mediante RMN de ^1H (ECA-500 fabricado por JEOL Ltd.)

Caudal de fusión (MFR)

El caudal de fusión (MFR) se determina de acuerdo con la norma ASTM D 1238-89 a 190 °C con una carga de 2,16 kg.

Densidad (d)

Para determinar la densidad (d), una muestra de medición se trata con calor a 120 °C durante 1 hora, después se enfría gradualmente hasta la temperatura ambiente linealmente durante 1 hora y se analiza mediante el procedimiento del tubo en gradiente de densidad.

Tensión de fusión (MT)

La tensión de fusión (MT) a 190 °C se mide mediante el procedimiento siguiente. La tensión de fusión (MT) de un polímero se determina midiendo la tensión en estiramiento a una velocidad determinada. La medición se realiza con un analizador de la MT fabricado por Toyo Seiki Seisaku-Sho, Ltd., en las condiciones en las que la temperatura de la resina es de 190 °C, el tiempo de fusión es de 6 minutos, el diámetro del barril es de 9,55 mm, la velocidad de extrusión es de 15 mm/min, la velocidad de suspensión es de 24 m/min (en caso de rotura del filamento fundido, la velocidad de suspensión se disminuye en 5 m/min), el diámetro de la boquilla es 2,095 mm y la longitud de la boquilla es de 8 mm.

Viscosidad de cizalladura (η^*) a 200 °C y velocidad angular de 1,0 rad/s

La viscosidad de cizalladura (η^*) a 200 °C y la velocidad angular de 1,0 rad/s se miden mediante el procedimiento siguiente. Con detalle, la viscosidad de cizalladura (η^*) se determina midiendo la distribución de la viscosidad de cizalladura (η^*) a 200 °C a una velocidad angular [ω (rad/s)] en el intervalo de $0,02512 \leq \omega \leq 100$. Se usa un reómetro Dynamic Stress Rheometer SR-5000 disponible en Rheometrics Scientific, Inc. Como soporte para las muestras se usan placas paralelas con un diámetro de 25 mm. El espesor de la muestra es de aproximadamente 2,0 mm. La medición se realiza en 5 puntos por un dígito de ω . La cantidad de tensión se selecciona adecuadamente en el intervalo de 3 a 10% mientras que el par en la medición es detectable y no se produce un sobrepar. La muestra usada en la medición de la viscosidad de cizalladura se prepara presionando una muestra de medición hasta un espesor de 2 mm usando una máquina de prensado fabricada por SHINTO Metal Industries Corporation con una temperatura de precalentamiento de 190 °C, un tiempo de precalentamiento de 5 minutos, una temperatura de calentamiento de 190 °C, un tiempo de calentamiento de 2 minutos, una presión de calentamiento de 00 kg G/cm², una temperatura de enfriamiento de 20 °C, un tiempo de enfriamiento de 5 minutos y una presión de enfriamiento de 100 kg/cm².

Total de ramificaciones de metilo y de ramificaciones de etilo (A + B)

El número de ramificaciones de metilo y de ramificaciones de etilo se determina mediante RMN de ^{13}C del siguiente modo. Se usa un aparato de resonancia magnética nuclear ECP 500 (^1H : 500 MHz) fabricado por JEOL Ltd.. El número de barridos es de 10.000 a 30.000. El desplazamiento químico usado es un pico de la cadena principal de metileno (29,97 ppm). A un tubo de vidrio de cuarzo para RMN disponible comercialmente con un diámetro de 10 mm se añade una muestra de PE de 250-400 mg de peso y 3 ml de una mezcla líquida que consiste en o-diclorobenceno de calidad especial (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.):benceno- d_6 (ISOTEC) (= 5,1 en volumen). La mezcla se calienta a 120 °C, dando una dispersión uniforme que se analiza. Las absorciones en el espectro de RMN se asignan de acuerdo con Kagaku no Ryouiki Zoukan (Region of chemistry, extra edition) No. 141, NMR - Sousetsu to Jikken Gaido (Review and Experimental Guide) [I], pp 132-133. El número de ramificaciones de metilo por 1000 átomos de carbono se calcula a partir de la proporción de intensidad integrada de la intensidad de la absorción (19,9 ppm) asignada a los grupos etilo de las ramificaciones de metilo respecto al total integrado de las intensidades de absorción a 5-45 ppm. El número de ramificaciones de etilo por 1000 átomos de carbono se calcula a partir de la proporción de intensidad integrada de la intensidad de la absorción (10,8 ppm) asignada a los grupos etilo de las ramificaciones de etilo respecto al total integrado de las intensidades de absorción a 5-45 ppm.

Viscosidad de cizalladura cero (η_0)

La viscosidad de cizalladura cero (η_0) (P) a 200 °C se mide mediante el procedimiento siguiente. Con detalle, la viscosidad de cizalladura cero [η_0 (P)] se determina midiendo la distribución de la viscosidad de cizalladura (η^*) a 200 °C a una velocidad angular [ω (rad/s)] en el intervalo de $0,02512 \leq \omega \leq 100$. La medición se realiza como se ha descrito en lo que antecede usando un reómetro Dynamic Stress Rheometer SR-5000 disponible en Rheometrics Scientific, Inc.

La viscosidad de cizalladura cero [η_0] se calcula ajustando el modelo de Carreau de la ecuación (Ec-5) más adelante a la curva de reología (distribución de la viscosidad de cizalladura (η^*) por la velocidad angular (ω)) de acuerdo con el método no lineal de los mínimos cuadrados.

$$\eta^* = \eta_0 \left[1 + (\lambda \omega)^a \right]^{(n-1)/a} \quad \text{---(Eq-5)}$$

En la ecuación anterior, λ representa un parámetro que tiene una dimensión en el tiempo y n indica un índice de potencia del material. El ajuste por el procedimiento no lineal de los mínimos cuadrados se realiza de un modo tal que d representada por la ecuación (Ec-6) siguiente se hace mínima.

$$d = \sum_{\omega=0,02512}^{100} \left[\log_{10} \eta_{\text{exp}}(\omega) - \log_{10} \eta_{\text{calc}}(\omega) \right]^2 \quad \cdot \cdot \cdot \quad \text{(Ec-6)}$$

En la ecuación anterior, $\eta_{\text{exp}}(\omega)$ es la viscosidad de cizalladura medida y $\eta_{\text{calc}}(\omega)$ es la viscosidad de cizalladura calculada a partir del modelo de Carreau.

Peso molecular promedio en peso (Pm) mediante GPC-VISCO

El peso molecular promedio en peso (Pm) mediante GPC-viscosimetría (GPC-VISCO) se determina usando GPC/V2000 de Waters como se describe a continuación. Shodex AT-G se usa como columna de reserva y dos columnas AT-806 se usan como columnas analíticas. La temperatura de la columna es de 145 °C. La fase móvil es o-diclorobenceno que contiene 0,3 % n peso de BHT como antioxidante y se bombea a una velocidad de 1,0 ml/min. La concentración de la muestra es de 0,1% en peso. El detector es un refractómetro diferencial. Se usan tres viscosímetros por capilaridad. Como patrones se usan poliestirenos fabricados por TOSOH CORPORATION. La viscosidad mediada se calcula con los viscosímetros y el refractómetro, y el peso molecular promedio en peso (Pm) se calcula mediante calibración universal de la viscosidad medida.

[peso molecular en la fracción de peso máxima (pico M superior), peso molecular promedio en número (Mn), peso molecular promedio en Z (Mz), proporción entre el peso molecular promedio en peso y el peso molecular promedio en número (Pm/Mn), y la proporción del peso molecular promedio en Z con el peso molecular promedio en peso (Mz/Pm)]

Para calcular el peso molecular en la fracción de peso máxima (pico M superior), peso molecular promedio en número (Mn), peso molecular promedio en Z (Mz), proporción entre el peso molecular promedio en peso y el peso molecular promedio en número (Pm/Mn), y la proporción del peso molecular promedio en Z con el peso molecular promedio en peso (Mz/Pm), se obtiene una curva de la distribución del peso molecular en las condiciones siguientes de uso de cromatografía de permeación en gel (Alliance GPC 2000 (cromatografía de exclusión por tamaño a alta temperatura) fabricado por Waters.

>

Aparato y condiciones

Software de análisis: Sistema de datos para cromatografía Empower (Waters)
Columnas: Dos columnas TSK gel GMH₆-HT + dos columnas TSK gel GMH₆-HTL (Cada una con un diámetro interno de 7,5 mm y 30 cm de longitud, fabricado por TOSOH CORPORATION)
Fase móvil: o-diclorobenceno (reactivo de calidad especial fabricado por Wako Pure Chemical Industries Ltd.)
Detector: Refractómetro diferencial (integrado en la cromatografía)
Temperatura de la columna: 140°C
Caudal: 1,0 ml / min
Cantidad de inyección: 500 µl

Intervalos de tiempo para la obtención de muestras: 1 s

Concentración de la muestra: 0,15 % (p/v)

Calibrado del peso molecular Poliestirenos monodispersos (fabricados por TOSOH CORPORATION)/con un peso molecular que va desde 495 a 20.600.000.

La curva de distribución del peso molecular en términos de polietileno se prepara de acuerdo con un procedimiento de calibrado general descrito en J. Polym. Sci., B5, 753, Z. Crubisic, P. Rempp, H. Benoit (1967). El peso molecular en la fracción de peso máxima, el peso molecular promedio en número (Mn), el peso molecular promedio en Z (Mz), la proporción entre el peso molecular promedio en peso y el peso molecular promedio en número (Pm/Mn), y la proporción del peso molecular promedio en Z con el peso molecular promedio en peso (Mz/Pm) se calculan a partir de la curva de distribución del peso molecular.

$$[M_{Me+Et}/M_{all}]$$

La proporción M_{Me+Et}/M_{all} se determina mediante RMN de ^{13}C del siguiente modo. La medición se realiza usando un aparato de resonancia magnética nuclear ECP 500 (1H : 500 MHz) fabricado por JEOL Ltd.. del modo que se ha descrito anteriormente en el presente documento. Las absorciones en el espectro de RMN se asignan de acuerdo con Kagaku no Ryouiki Zoukan (Region of chemistry, extra edition) No. 141, NMR - Sousetsu to Jikken Gaido (Review and Experimental Guide) [I], pp 132-133.

El contenido de cada ramificación se puede calcular usando la proporción de la intensidad integrada de las intensidades de absorción que aparecen en las regiones siguientes: Ramificaciones de metilo: 19.9 ppm, ramificaciones de etilo: 10,8 ppm, ramificaciones de propilo: 14,4 ppm, ramificaciones de butilo: 23,1 ppm, ramificaciones de isobutilo: 25,7 ppm, ramificaciones de hexilo y superiores: 31,9 ppm.

Viscosidad intrínseca ($[\eta]$)

La viscosidad intrínseca ($[\eta]$ (dl/g)) se mide en un disolvente de decalina, del siguiente modo. Aproximadamente 20 mg del copolímero de etileno se disuelven en 15 ml de decalina y se mide la viscosidad intrínseca η_{sp} en un baño de aceite a 135 °C. Tras la dilución de la solución de decalina mediante la adición de 5 ml de decalina, se vuelve a medir la viscosidad específica η_{sp} . La dilución se repite dos veces más. Extrapolando la concentración (C) a 0, se obtiene en valor η_{sp}/C como viscosidad intrínseca.

$$[\eta] = \lim (\eta_{sp}/C) \quad (C \rightarrow 0)$$

Estrechamiento

El copolímero de etileno se lamina mediante extrusión en una cartulina como sustrato con el uso de un laminado fabricado por Sumitomo Heavy Industries, Ltd. que tiene un extrusor de diámetro 65 mm y un molde en T con una anchura del molde de 500 mm, en las condiciones siguientes.

Hueco de aire: 130 mm

Temperatura real de la resina después del moldeo: 295°C

Velocidades de suspensión: 50 m/min, 80 m/min, 120 m/min, 200 m/min

Espesor de la película. 20 μm en la velocidad de suspensión de 80 m/min, 13 μm en la velocidad de suspensión de 120 m/min, 8 μm en la velocidad de suspensión de 200 m/min

El estrechamiento se calcula a partir de $L_0 - L$ donde L_0 es la anchura del molde en T y L es la anchura de una película laminada sobre la cartulina en cada velocidad de suspensión.

Velocidad de rotura de la película y velocidad de suspensión a las que se producen descargas

El copolímero de etileno se lamina mediante extrusión en una cartulina como sustrato con el uso de un laminado fabricado por SUMITOMO Heavy Industries, Ltd. que tiene un extrusor de diámetro 65 mm y un molde en T con una anchura del molde de 500 mm, en las condiciones en las que el hueco de aire es de 130 mm y la temperatura real de la resina tras el moldeo es de 295 °C. El rendimiento se determina de un modo tal que el espesor de la película a una velocidad de suspensión de 80 m/min es de 20 μm .

La velocidad de suspensión aumenta y la velocidad que causa la rotura de la película fundida (la película fundida se considera rota incluso cuando solo se corta un borde) se determina como la velocidad de rotura de la película.

Por separado, la velocidad de suspensión aumenta y el estrechamiento se mide cinco veces a cada velocidad de suspensión. Se realiza la media de los resultados de las cinco mediciones. La velocidad de suspensión a la cual dos o más de las cinco mediciones dan lugar a un valor de estrechamiento medio de ± 1.5 mm o más se determina como la velocidad de suspensión a la que se producen explosiones.

Presión de la resina

El copolímero de etileno se lamina mediante extrusión en una cartulina como sustrato con el uso de un laminado fabricado por SUMITOMO Heavy Industries, Ltd. que tiene un extrusor de diámetro 65 mm y un molde en T con una anchura del molde de 500 mm, en las condiciones en las que el hueco de aire es de 130 mm y la temperatura real de la resina tras el moldeo es de 295 °C. la velocidad de suspensión d 80 m/min y el espesor de la película es de 20 µm. La presión de la resina en la cruceta se mide durante la extrusión.

Resistencia al sellado térmico

El copolímero de etileno se lamina mediante extrusión en una cartulina como sustrato con el uso de un laminado fabricado por SUMITOMO Heavy Industries, Ltd. que tiene un extrusor de diámetro 65 mm y un molde en T con una anchura del molde de 500 mm, en las condiciones en las que el hueco de aire es de 130 mm y la temperatura real de la resina tras el moldeo es de 295 °C. la velocidad de suspensión d 80 m/min y el espesor de la película es de 25 µm. En el presente documento, el sustrato es una estructura de múltiples capas preparada aplicando un agente de recubrimiento de anclaje de uretano sobre una superficie de una película de nylon estirada biaxialmente de 15 µm de grosor (EMBLEM ONM fabricado por UNITIKA. LTD.) y después extruyendo una resina de mezcla de etileno con un grosor de 25 µm, donde la mezcla de resina de etileno es una mezcla de 50 partes en peso de cada uno de polietileno de baja densidad lineal catalizado por Ziegler y un polietileno de baja densidad de alta presión catalizado por Ziegler. El copolímero de etileno se lamina mediante extrusión sobre la capa de la resina de mezcla de etileno de la estructura de múltiples capas.

La resistencia al sellado térmico entre las capas de copolímero de etileno en la película laminada obtenida mediante extrusión se mide y se evalúa en las condiciones siguientes.

Se usa un sellador de barra caliente de un lado.

Presión de sellado térmico: 2 kg/cm²

Tiempo de sellado térmico: 0,5 s

Anchura de la barra de sellado: 10 mm

Anchura de la pieza a analizar: 15 mm

Ángulo de desprendimiento: 180°

Velocidad de desprendimiento: 300 mm/min

Polímeros de etileno (ii)

Los homopolímeros o copolímeros de etileno de acuerdo con la invención son homopolímeros o copolímeros de etileno y α -olefinas de C4-10, preferentemente copolímeros de etileno y α -olefinas de C4-10 (cuando se usa 1-buteno como comonómero, siempre se usa una α -olefina de 6 a 10 átomos de carbono) y, más preferentemente, copolímeros de etileno y α -olefinas de C6-10. Las -olefinas de C4-10 copolimerizadas con etileno incluyen 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno y 1-deceno.

Los polímeros de etileno de la invención tienen las propiedades siguientes (I) a (VI).

(I) El caudal de fusión (MFR) está en el intervalo de 0,1 a 100 g/10 min, preferentemente de 1,0 a 50 g/10 min, y, más preferentemente, de 4 a 30 g/10 min. Siendo el caudal de fusión (MFR) 0,1 g/10 min o superior, los polímeros de etileno muestran una viscosidad de cizalladura que no es excesivamente alta y permite una procesabilidad excelente. Si el caudal de fusión (MFR) no es superior a 100 g/10 min, los polímeros de etileno muestran buena resistencia a la tracción o resistencia al sellado térmico.

El caudal de fusión (MFR) depende considerablemente del peso molecular. Con detalle, cuando menor es el caudal de fusión (MFR) mayor es el peso molecular y cuanto mayor es el caudal de fusión (MFR) menor es el peso molecular. El peso molecular de los polímeros de etileno se sabe determinar mediante la proporción de la composición de hidrógeno y etileno (hidrógeno/etileno) presentes en el sistema de polimerización (por ejemplo, "CATALYTIC OLEFIN POLYMERIZATION", editado por Kazuo Soga, et al., KODANSHA SCIENTIFIC, 1990, p. 376) El caudal de fusión (MFR) de los polímeros de etileno se puede controlar aumentando o disminuyendo la proporción hidrógeno/etileno.

(II) La densidad (d) está en el intervalo de 875 a 970 kg/m³; preferentemente de 885 a 964 kg/m³, y más preferentemente de 903 a 935 kg/m³. Cuando la densidad (d) es 875 kg/m³ o superior, los polímeros de etileno pueden dar películas que tienen baja adhesividad en la superficie. Cuando la densidad (d) no es superior a 970 kg/m³, los polímeros de etileno muestran buenas propiedades de sellado a baja temperatura.

La densidad depende del contenido en α -olefina en los polímeros de etileno. Cuando menor es el contenido en α -olefina mayor es la densidad y cuanto mayor es el contenido en α -olefina menor es la densidad. El contenido en α -olefina de los polímeros de etileno se sabe determinar mediante la proporción de la composición de α -olefinas y etileno (α -olefinas/etileno) presentes en el sistema de polimerización (por ejemplo, "Walter Kaminsky, Makromol.

Chem. 193, p. 606 (1992)). De acuerdo con esto, los polímeros de etileno que tienen una densidad en el intervalo mencionado anteriormente se pueden producir aumentando o disminuyendo la proporción α -olefinas/etileno.

(III) La proporción $[MT/\eta^* \text{ (g/POISE)}]$ está en el intervalo de $2,50 \times 10^{-4}$ a $9,00 \times 10^{-4}$, preferentemente de $2,50 \times 10^{-4}$ a $7,00 \times 10^{-4}$ y, más preferentemente, de $3,00 \times 10^{-4}$ a $5,00 \times 10^{-4}$, donde $[MT \text{ (g)}]$ es la tensión de fusión a 190°C y $[\eta^* \text{ (Poise)}]$ es la viscosidad de cizalladura a 200°C y una velocidad angular de $1,0 \text{ rad/s}$; Si MT/η^* no es inferior a $2,50 \times 10^{-4}$ los polímeros de etileno tienen un estrechamiento aceptable.

(IV) El total de ramificaciones de metilo $[A \text{ (/1000 C)}]$ y de ramificaciones de etilo $[B \text{ (/1000 C)}]$, $[(A + B) \text{ (/1000 C)}]$, de acuerdo con RMN de ^{13}C no es superior a 1,8, preferentemente no superior a 1,3, más preferentemente no superior a 0,8 y todavía más preferentemente no superior a 0,5. El número de ramificaciones de metilo y de ramificaciones de etilo en la invención se define por 1000 átomos de carbono, como se describirá más adelante.

Si los polímeros de etileno tienen ramificaciones de cadena corta, como ramificaciones de metilo y de ramificaciones de etilo, las ramificaciones de cadena corta se incorporan en el cristal y los espacios en el plano del cristal aumentan de tamaño, lo que tiene como resultado una menor resistencia mecánica de las resinas (por ejemplo, KOUJUNSHI NO JUMYOU YOSOKU TO CHOUJUMYOUKA GIJUTSU (LIFETIME PREDICTION OF POLYMERS AND LIFETIME EXTENDING TECHNOLOGY), editado por Zenjiro Osawa, et al., NTS, 2002, p. 481). La buena resistencia mecánica de los polímeros de etileno se garantiza cuando el número total de ramificaciones de metilo y de ramificaciones de etilo $(A + B)$ no es superior a 1,8.

El número de ramificaciones de metilo y de ramificaciones de etilo en los polímeros de etileno depende considerablemente de cómo se producen los polímeros de etileno. Los polímeros de etileno obtenidos mediante polimerización radical de alta presión tienen un mayor número de ramificaciones de metilo y de ramificaciones de etilo que los polímeros de etileno obtenidos mediante polimerización de coordinación catalizada por Ziegler. En el caso de la polimerización de coordinación, el número de ramificaciones de metilo y de ramificaciones de etilo en los polímeros de etileno depende considerablemente de las proporciones de la composición entre propileno, 1-buteno y etileno (propileno/etileno, 1-buteno/etileno) en el sistema de polimerización. De acuerdo con esto, el número total de ramificaciones de metilo y de ramificaciones de etilo $(A + B)$ en los polímeros de etileno se puede controlar aumentando o disminuyendo la proporción 1-buteno/etileno.

(V) la viscosidad de cizalladura cero a 200°C $[\eta_0 \text{ (P)}]$ y el peso molecular promedio en peso (P_m) medido mediante viscosimetría GPC (GPC-VISCO) satisfacen la ecuación (Ec-1) siguiente:

$$0,01 \times 10^{-13} \times P_m^{3,4} \leq \eta_0 \leq 4,50 \times 10^{-13} \times P_m^{3,4} \quad \text{--- (Ec-1)}$$

preferentemente satisfacen la ecuación (Ec-2) siguiente:

$$0,05 \times 10^{-13} \times P_m^{3,4} \leq \eta_0 \leq 4,50 \times 10^{-13} \times P_m^{3,4} \quad \text{--- (Ec-2)}$$

más preferentemente satisfacen la ecuación (Ec-3) siguiente:

$$0,10 \times 10^{-13} \times P_m^{3,4} \leq \eta_0 \leq 3,50 \times 10^{-13} \times P_m^{3,4} \quad \text{--- (Ec-3)}$$

y particularmente preferentemente satisfacen la ecuación (Ec-4) siguiente:

$$0,15 \times 10^{-13} \times P_m^{3,4} \leq \eta_0 \leq 1,80 \times 10^{-13} \times P_m^{3,4} \quad \text{--- (Ec-4)}$$

De acuerdo con la literatura (C. Gabriel, H. Munstedt, J. Rheol., 47(3), 619 (2003)), cuando la viscosidad de cizalladura cero $[\eta_0 \text{ (P)}]$ se representa doble logarítmicamente frente al peso molecular promedio en peso (P_m) , la viscosidad de cizalladura cero está de acuerdo con la ley de la potencia de 3,4 para resinas, como los polímeros de etileno lineales de cadena larga sin ramificaciones en los que la viscosidad no muestra características de endurecimiento con la tensión, pero la viscosidad de cizalladura cero $[\eta_0 \text{ (P)}]$ es menor que la ley de potencia para resinas como los polietilenos de densidad baja de alta presión en los que la viscosidad de elongación muestra características de endurecimiento con la tensión. Cuando la viscosidad de cizalladura cero $[\eta_0 \text{ (P)}]$ a 200°C no es

superior a $4.50 \times 10^{-13} \times Mw^{3.4}$, la viscosidad de elongación de los polímeros de etileno muestra características de endurecimiento con la tensión y, en consecuencia, los polímeros de etileno no produce explosión de suspensión.

- 5 El hecho de que los polímeros de etileno satisfagan la ecuación (EC-1) anterior es sinónimo con que el $\log(\eta_0)$ y el $\log(Mw)$ que se obtienen mediante representación logarítmica doble de η_0 y P_m de los polímeros de etileno cumplen la ecuación 1 (Ec-1) descrita más adelante.

$$3,41 \log(Mw) - 15,0000 \leq \log(\eta_0) \leq 3,41 \log(P_m) - 12,3468$$

... (Ec-1')

- 10 (VI) El peso molecular en la fracción de peso máximo (parte superior del pico de M) en una curva de distribución del peso molecular obtenida mediante GPC está en el intervalo de $1,0 \times 10^{4.30}$ a $1,0 \times 10^{4.50}$ y, preferentemente, de $1,0 \times 10^{4.30}$ a $1,0 \times 10^{4.40}$.

- 15 La resistencia mecánica de los polímeros de etileno se ve muy afectada por los componentes de peso molecular bajo. La presencia de componentes de peso molecular bajo aumenta los terminales moleculares que se consideran origen de rotura, lo que conduce a menor resistencia mecánica ("Polyethylene Gijutsu Dokuhon (Polyethylene Technology Reader)", editado por Kazuo Matsuura and Naotaka Mikami, Kogyo Chosakai Publishing, Inc., 2001, p. 45). Cuando el peso molecular en la fracción de peso máximo (parte superior del pico de M) en una curva de distribución del peso molecular obtenida mediante GPC no es inferior a $1,0 \times 10^{4.30}$ a $1,0 \times 10^{4.50}$, los polímeros de etileno contienen una cantidad pequeña de componentes de peso molecular bajo, lo que afecta de forma adversa a la resistencia mecánica y, por tanto, consiguen excelente resistencia mecánica.

- 25 El peso molecular en la fracción de peso máximo (parte superior del pico de M) en una curva de curva de distribución del peso molecular obtenida mediante GPC se sabe determinar mediante la proporción de la composición de hidrógeno y etileno (hidrógeno/etileno) presentes en el sistema de polimerización (por ejemplo, "CATALYTIC OLEFIN POLYMERIZATION", editado por Kazuo Soga, et al., KODANSHA SCIENTIFIC, 1990, p. 376). El peso molecular en la fracción de peso máximo en una curva de curva de distribución del peso molecular se puede controlar aumentando o disminuyendo la proporción hidrógeno/etileno.

30 Procedimientos de tratamiento y aplicaciones de los polímeros de etileno

- Para reducir las variaciones en las propiedades, las partículas de los polímeros de etileno obtenidos mediante los procedimientos de polimerización y otros componentes opcionales se pueden fundir, amasar y sedimentar mediante los procedimientos adecuados.

- 35 Los polímeros de etileno de la invención se pueden mezclar con otras resinas termoplásticas para dar composiciones de resina termoplástica que tengan una excelente procesabilidad y una elevada resistencia mecánica. La proporción de mezclado del polímero de etileno y otras resinas termoplásticas puede estar en el intervalo de 99,9/0,1 a 0,1/99,9.

- 40 Ejemplos de otras resinas termoplásticas incluyen resinas termoplásticas cristalinas tales como poliolefinas, poliamidas, poliésteres y poliacetales, y resinas termoplásticas amorfas tales como poliestirenos, copolímeros de acrilonitrilo/butadieno/estireno (ABS), policarbonatos, óxidos de polifenileno y poliacrilatos. Preferentemente se puede usar cloruro de polivinilo.

- 45 Las poliolefinas incluyen polímeros de etileno, polímeros de propileno, polímeros de buteno, polímeros de 4-metil-1-penteno, polímeros de 3-metil-1-buteno y polímeros de hexano. En particular, se prefieren los polímeros de etileno, polímeros de propileno y polímeros de 4-metil-1-penteno. Los polímeros de etileno de la presente invención pueden ser los polímeros de etileno de acuerdo con la invención o pueden ser polímeros de etileno convencionales o copolímeros de etileno/vinilo que contiene un grupo polar y, preferentemente, polímeros de etileno convencionales.

- 50 Los poliésteres incluyen poliésteres aromáticos, tales como tereftalato de polietileno, naftalato de polietileno y tereftalato de polibutileno, policaprolactona y polihidroxibutirato.

- 55 Las poliamidas incluyen poliamidas alifáticas tales como Nylon-6, Nylon-66, Nylon-10, Nylon-12 y Nylon-46, y poliamidas aromáticas producidas a partir de ácidos dicarboxílicos aromáticos y diaminas alifáticas.

- Los poliacetales incluyen poliformaldehído (polioximetileno), poliacetaldehído, polipropionaldehído y polibutaldehído. De estos, se prefiere el poliformaldehído es particularmente preferido.

- 60 Los poliestirenos incluyen homopolímeros y copolímeros binarios de estireno con acrilonitrilo, metacrilato de metilo o α -metilestireno.

Los copolímeros de ABS contienen, preferentemente, de 20 a 35% mol de unidades estructurales derivadas de acrilonitrilo, de 20 a 30% mol de unidades estructurales derivadas de butadieno y de 40 a 60% mol de unidades estructurales derivadas de estireno.

- 5 Los policarbonatos incluyen polímeros obtenidos de bis(4-hidroxifenil)metano, 1,1-bis(4-hidroxifenil)etano, 2,2-bis(9-hidroxifenil)propano y 2,2-bis(4-hidroxifenil)butano. En particular, se prefieren los policarbonatos obtenidos de 2,2-bis(9-hidroxifenil)propano.

Ejemplos preferidos de los óxidos de polifenileno incluyen poli(óxido de 2,6-dimetil-1,4-fenileno).

- 10 Ejemplos preferidos de los poliacrilatos incluyen metacrilato de polimetilo y acrilato de polibutilo.

Las resinas termoplásticas se pueden usar solas o en combinación de dos o más clases. De las resinas termoplásticas, las poliolefinas son particularmente preferibles y los polímeros de etileno son todavía más preferibles.

- 15 Los polímeros de etileno pueden contener aditivos además de las resinas termoplásticas al tiempo que siguen consiguiendo los objetos de la invención. Ejemplos de aditivos son estabilizantes frente al clima, estabilizantes térmicos, agentes antiestáticos, agentes antideslizantes, agentes antibloqueo, agentes antiniebla, lubricantes, pigmentos, colorantes, agentes de nucleación, plastificantes, agentes antienvejecimiento, absorbentes de ácido clorhídrico y antioxidantes.

Los polímeros de etileno de la invención y las composiciones de resina termoplástica que contienen los polímeros de etileno se pueden procesar con buena procesabilidad en artículos que tienen una excelente resistencia mecánica.

- 25 Artículos conformados preferidos son películas y son más preferidas las películas laminadas que incluyen películas.

Los polímeros de etileno de la invención y las composiciones de resina termoplástica que contienen los polímeros de etileno se pueden procesar mediante procedimientos habituales de formación de películas, procedimientos de formación de láminas, procedimientos de moldeo por soplado, procedimientos de moldeo por inyección o procedimientos de extrusión. Los procedimientos de formación de películas incluyen laminación, extrusión por molde en T y extrusión de películas por soplado (enfriamiento con aire, enfriamiento con agua, enfriamiento en múltiples etapas, procesamiento de alta velocidad. Las películas obtenidas de este modo se pueden usar individualmente o se pueden usar como estructuras de múltiples capas que tienen varias funciones. Estas estructuras de múltiples capas se pueden producir mediante coextrusión de acuerdo con los procedimientos de conformado descritos anteriormente. Como alternativa, las películas se pueden laminar con películas de papel o de barrera (como papeles de aluminio, películas depositadas y películas de recubrimiento) que no son adecuadas para coextrusión, mediante procedimientos de laminado tales como procedimientos de laminado por extrusión o mediante procedimientos de laminado en seco. Las estructuras de múltiples capas que tienen funciones mayores se pueden fabricar mediante coextrusión de acuerdo con procedimientos de moldeo por soplado, procedimientos de moldeo por inyección o procedimientos de extrusión similares a la coextrusión de acuerdo con procedimientos de formación de película.

- 40 Los polímeros de etileno de la invención y las composiciones de resina termoplástica que contienen los polímeros de etileno se pueden conformar en artículos tales como películas, láminas, bolsas de infusión moldeadas por soplado, botellas moldeadas por soplado, tanques de gasolina, tubos o conductos extruidos, cápsulas, artículos moldeados por inyección incluyendo productos cotidianos, fibras y artículos grandes fabricados mediante moldeo rotacional.

Los polímeros de etileno de la invención y las composiciones de resina termoplástica que contienen los polímeros de etileno se pueden procesar en películas que se usan adecuadamente como bolsas envases con agua, envases para sopa fría, contenedores de papel para envasar líquidos, materias textiles primas laminadas, bolsas con formas especiales para envasar líquidos (tales como bolsas verticales), bolsas normalizadas, bolsas para cargas pesadas, papeles para envolver, bolsas de azúcar, bolsas para envasar aceite, varias películas de envasado tales como películas para envasar alimentos, películas protectoras, bolsas para infusión y materiales agrícolas. Las películas se pueden laminar con bases tales como películas de nylon, películas de poliéster o películas de poliolefina para usar como películas de múltiples capas.

- 55 **Ejemplos**

En lo sucesivo en el presente documento, se describirá con detalle la presente invención a modo de ejemplos sin limitar el alcance de la invención. En estos ejemplos las propiedades se midieron como se describe en la descripción de los polímeros de etileno (ii).

- 60 (1) Síntesis de compuestos de metaloceno con puentes de Fórmula [1]

Ejemplo sintético 2Síntesis de dicloruro de dimetilsililen(3-n-propilciclopentadienil) (ciclopentadienil)circonio (A2)

5 Etapa 1 Síntesis de cloro(ciclopentadienil)dimetilsilano

10 A 14,3 g (110 mmol) de dicloruro de dimetilsililo se añadió THF en un volumen de 100 ml y la mezcla se enfrió hasta -78 °C. A ello se añadió, gota a gota, una solución en THF 2M de ciclopentadieno sódico en un volumen de 38,7 ml (77,4 mmol) en un periodo de 30 minutos y la temperatura aumentó gradualmente. La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 24 horas y se concentró a presión reducida. El cloruro sódico se eliminó mediante filtración. El filtrado se lavó con hexano y el hexano se eliminó del filtrado mediante destilación a presión reducida, obteniéndose cloro(ciclopentadienil)dimetilsilano. El compuesto se usó en la etapa siguiente.

15 Etapa 2 Síntesis de dimetilsililo

(3-n-propilciclopentadienil)(ciclopentadienil)

20 A 2,16 g (20 mmol) de n-propilciclopentadieno se añadió THF en un volumen de 100 ml y la mezcla se enfrió hasta -78°C. A ello se añadió, gota a gota lentamente, una solución en hexano 1,57M de n-butil litio en un volumen de 13,3 ml (22 mmol). La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 3 horas. El reactor se enfrió de nuevo hasta -78 °C y, gota a gota, se añadió a la reacción 3,97 g (25 mmol) del cloro(ciclopentadienil)dimetilsilano disuelto. La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 18 horas y la finalización de la reacción se confirmó mediante TLC.. Se añadió agua a 0°C para finalizar la reacción. El líquido de reacción se extrajo con hexano. La capa orgánica se lavó con solución salina saturada, se secó sobre sulfato magnésico y se filtró. El filtrado se concentró a presión reducida. El concentrado se purificó mediante cromatografía en columna en gel de sílice (disolvente: hexano/trietilamina = 98/2 (v/v)) y destilación a presión reducida, dando 1,73 g de dimetilsilil(3-n-propilciclopentadienil)(ciclopentadienil) (rendimiento: 38 %). El compuesto se identificó mediante RMN de ¹H y CG-EM.

30 RMN-¹H (CDCl₃, basado en TMS): 7,0-6,0 (br, 7H), 3,0 (s, 1H), 2,9 (s, 1H), 2,3 (m, 2H), 1,6 (m, 2H) 0,9 (t, 3H), 0,1 (t, 3H), -0,2 ppm (s, 3H); CG-EM: 230 (EM)

Etapa 3. Síntesis de dimetilsilileno

35 Dicloruro de dimetilsililen(3-n-propilciclopentadienil) (ciclopentadienil)circonio (A2)

40 El dimetilsilil(3-n-propilciclopentadienil) (ciclopentadienil) en una cantidad de 0,90 g (3,9 mmol) se disolvió en 40 ml de éter dietílico y la solución se enfrió hasta -78°C. A ello se añadió, gota a gota una solución en hexano 1,57M de n-butil litio en un volumen de 5,09 ml (8,0 mmol). La temperatura se elevó gradualmente y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 24 horas y se concentró a presión reducida. El concentrado se lavó con 13 ml de hexano tres veces. El sólido blanco resultante se suspendió en 50 ml de hexano. A la suspensión se añadió 820 mg (3,5 mmol) de tetracloruro de circonio a -78°C. La temperatura se elevó gradualmente y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 24 horas. Después, la resina se filtró y se lavó con hexano para eliminar las sales. El filtrado se concentró a presión reducida y se lavó con pentano. El sólido resultante se secó a presión reducida, dando 210 mg de dicloruro de dimetilsililen(3-n-propilciclopentadienil)(ciclopentadienil)circonio (A2) (rendimiento: 14 %). El compuesto se identificó mediante RMN de ¹H y FD-EM.

50 RMN-¹H (CDCl₃, basado en TMS): 7,1-6,9 (m, 2H), 6,6 (s, H), 6,0-5,8 (m, 3H), 5,5 (s, 1H), 2,6 (m, 2H), 1,5 (m, 2H), 0,9 (t, 3H), 0,8-0,7 ppm (d, 6H); FD-EM: 388 (EM)

Ejemplo sintético 3Síntesis de dicloruro de dimetilsililen(ciclopentadienil)(3-n-butilciclopentadienil)circonio (A3)

55 Etapa 1. Síntesis de (3-n-butilciclopentadienil) clorodimetilsilano

60 A 30,1 g (61,5 mmol) de una solución de butilciclopentadieno en THF 25% en peso se añadió THF en un volumen de 50 ml y la mezcla se enfrió hasta 0°C. A ello se añadió, gota a gota, una solución en hexano 1,52M de n-butil litio en un volumen de 38,4 ml (58,4 mmol). La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 2 horas y se añadió gota a gota a 50 ml de THF que contiene 14,3 g (110 mmol) de dicloruro de dimetilsililo a -78°C. La temperatura se elevó gradualmente y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 24 horas y se concentró a presión reducida. Las sustancias insolubles se eliminaron mediante filtración. El filtrado se lavó con hexano y se destiló a presión reducida, obteniendo de este modo 8,09 g de (3-n-butilciclopentadienil)clorodimetilsilano (rendimiento: 64 %). El compuesto se identificó mediante CG-EM. GC-MS: 214 (EM).

65

Etapa 2. Síntesis de dimetilsilil (3-n-butilciclopentadienil)(ciclopentadienil)

A 8,8 ml (16,6 mmol) de una solución en THF 2M de ciclopentadienuro sódico se añadió THF en un volumen de 50 ml y la mezcla se enfrió hasta -78°C. El (3-n-butilciclopentadienil)clorodimetilsilano en una cantidad de 1,89 g (8,8 mmol) se disolvió en 20 ml de THF y la solución se añadió gota a gota al reactor. La mezcla se enfrió a temperatura ambiente durante 2 horas y a 50 °C durante 2 horas. La finalización de la reacción se confirmó mediante TLC y se añadió agua a 0 °C para finalizar la reacción. El líquido de reacción se extrajo con hexano. La capa orgánica se lavó con solución salina saturada, se secó sobre sulfato magnésico y se filtró. El filtrado se concentró a presión reducida. El concentrado se destiló a presión reducida, dando 1,07 g de dicloruro de dimetilsilil(3-n-butilciclopentadienil)(ciclopentadienil) (rendimiento: 50 %). El compuesto se identificó mediante RMN de ¹H y CG-EM.

RMN-¹H (CDCl₃, basado en TMS): 7,0-6,0 (br, 7H), 3,2 (d, 1H), 2,9 (d, 1H), 2,3 (t, 2H), 1,4 (m, 4H), 0,9 (t, 3H), 0,1 (t, 3H), -0,2 ppm (s, 3H); CG-EM: 244 (EM)

Etapa (3) Síntesis de dicloruro de dimetilsilil(ciclopentadienil)(3-n-butilciclopentadienil)circonio (A3)

El dimetilsilil(3-n-butilciclopentadienil) (ciclopentadienil) en una cantidad de 0,58 g (2,38 mmol) se disolvió en 30 ml de éter dietílico y la solución se enfrió hasta -78°C. A ello se añadió, gota a gota una solución 1,57M de n-butil litio en un volumen de 3,16 ml (4,99 mmol). La temperatura se elevó gradualmente y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 24 horas y se concentró a presión reducida. El concentrado se lavó con 6 ml de hexano tres veces. El sólido blanco resultante se suspendió en 60 ml de hexano. A la suspensión se añadió 500 mg (2,15 mmol) de tetracloruro de circonio a -78°C. La temperatura se elevó gradualmente y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 24 horas. Después, la resina se filtró y se lavó con hexano para eliminar las sales. El filtrado se concentró a presión reducida, dando 510 mg de un producto bruto purificado. El producto bruto se lavó con éter dietílico y pentano y el sólido obtenido se secó a presión reducida, dando 190 mg de dicloruro de dimetilsilil(ciclopentadienil)(3-n-butilciclopentadienil)circonio (A3) (rendimiento: 20 %). El compuesto se identificó mediante RMN de ¹H y FD-EM.

RMN-¹H (CDCl₃, basado en TMS): 6,9 (d, 2H), 6,6 (s, 1H), 5,9 (t, 3H), 5,5 (s, 1H), 2,6 (m, 2H), 1,4 (m, 2H), 1,3 (m, 2H), 0,9 (t, 3H), 0,8 ppm (m, 3H); FD-EM: 404 (EM)

Ejemplo sintético 4Síntesis de dicloruro de dimetilsilil(ciclopentadienil)(3-n-octilciclopentadienil)circonio (A4)

Etapa 1. Síntesis de n-octilciclopentadieno

A 50 ml (100 mmol) de una solución en THF 2M de ciclopentadiuro se añadió THF en un volumen de 100 ml y la mezcla se enfrió hasta -78°C. A ello se añadió, gota a gota, una solución en THF de 19,3 g (100 mmol) de 1-bromooctano. Además, gota a gota se añadieron 11,4 g (100 mmol) de 1, 3-dimetil-2-imidazolidinona. La mezcla se agitó a -78 °C. La mezcla se agitó más a temperatura ambiente durante 24 horas y se enfrió hasta 0 °C. La reacción se terminó añadiendo ácido clorhídrico 1N y al líquido de reacción se añadió hexano. La capa orgánica se lavó con una solución de hidrógenocarbonato sódico acuoso saturado y después con una solución de cloruro sódico acuoso saturado. La capa orgánica se secó sobre sulfato magnésico, se filtró y se concentró a presión reducida. El concentrado se purificó a presión reducida, dando 6,7 g (37,5 mmol) del n-octildiclopentadieno diana. El compuesto se identificó mediante CG-EM. GC-MS: 178 (EM).

Etapa 2. Síntesis de dimetilsilil (ciclopentadienil)(3-n-butilciclopentadienil)

A 5,34 g (30 mmol) de n-octilciclopentadieno se añadió THF en un volumen de 100 ml y la mezcla se enfrió hasta -78°C. A ello se añadió, gota a gota lentamente, una solución en hexano 1,58M de n-butil litio en un volumen de 18,9 ml (30 mmol). La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 2 horas y se añadió gota a gota a 50 ml de THF que contiene 14,3 g (110 mmol) de dicloruro de dimetilsililo a -78°C. La temperatura se elevó gradualmente y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 24 horas. La mezcla se concentró a presión reducida y las sustancias insolubles se eliminaron mediante filtración. El filtrado se lavó con hexano y el hexano se eliminó del filtrado mediante destilación a presión reducida, obteniéndose de este modo (3-n-octilciclopentadienil) silano de clorodimetilo. El compuesto se identificó mediante GC-EM. Después, se añadieron 100 ml de THF en el reactor y la temperatura se disminuyó a -78 °C. Gota a gota se añadió una solución en THF 2M de ciclopentadienuro sódico en un volumen de 15 ml (30 mmol). La temperatura se elevó gradualmente y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 24 horas. Después de confirmar el progreso suficiente de la reacción, se añadió agua a 0 °C para finalizar la reacción. El líquido de reacción se extrajo con hexano. La capa orgánica se lavó con una solución de hidrógenocarbonato sódico acuoso saturado y después con una solución de solución salina saturada, se secó sobre sulfato magnésico y se filtró. El filtrado se concentró a presión reducida. El concentrado se purificó mediante cromatografía en columna en gel de sílice (disolvente: hexano/trietilamina = 98/2 (v/v)), dando 3,5 g de dimetilsilil(ciclopentadienil)(3-n-octilciclopentadienil) (rendimiento: 39 %). El compuesto se identificó mediante CG-

EM. GC-MS: 300 (EM).

Etapa 3. Síntesis de dicloruro de dimetilsililen(ciclopentadienil)(3-n-octilciclopentadienil)circonio (A4)

5 El dimetilsilil(ciclopentadienil)(3-n-octilciclopentadienil) una cantidad de 3,1 g (10 mmol) se disolvió en 80 ml de éter dietílico y la solución se enfrió hasta -78°C. A ello se añadió, gota a gota una solución en hexano 1,57M de n-butil litio en un volumen de 13,1 ml (20,5 mmol). La temperatura se elevó gradualmente y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 24 horas y se concentró a presión reducida. El concentrado se lavó con hexano. El sólido obtenido se suspendió en 80 ml de hexano. A la suspensión se añadió 1,96 g (8,4 mmol) de tetracloruro de circonio a -78°C. La temperatura se elevó gradualmente y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 24 horas. Después, la resina se filtró y se lavó con hexano para eliminar las sales. El filtrado se concentró a presión reducida y se lavó con una mezcla disolvente que consiste en éter dietílico y pentano. El sólido resultante se secó a presión reducida, dando 240 mg de dicloruro de dimetilsililen(ciclopentadienil)(3-n-octilciclopentadienil)circonio (rendimiento: 5 %). El compuesto se identificó mediante RMN de ¹H y FD-EM.

15 RMN-¹H (CDCl₃, basado en TMS): 7,0 (s, 1H), 6,9 (s, 1H), 6,5 (s, 1H), 5,9-5,8 (m, 3H), 5,5 (s, 1H), 2,7 (m, 2H), 1,5 (m, 2H), 1,2 (m, 10H), 0,8 (t, 3H), 0,7 ppm (m, 6H); FD-EM: 458 (EM)

Ejemplo sintético 6

Síntesis de dicloruro de dimetilsililen(3-butyl-2,4,5-trimetilciclopentadienil) (ciclopentadienil)circonio (A6)

Etapa 1. Síntesis de 2-butyl-1,3,4-trimetilciclopentadieno

25 A un reactor se añadieron 259 g de ácido polifosfórico. A 40 °C gota a gota y con agitación se añadieron 50,7 g de metacrilato de sec-butilo. La mezcla se agitó durante 1 hora. La temperatura se elevó hasta 80°C y la mezcla se agitó a la temperatura durante 1 minuto y después se enfrió. El líquido de reacción se convirtió lentamente en alcalino mediante la adición de una solución de hidróxido sódico acuoso. El líquido de reacción se extrajo con hexano y éter dietílico. La capa orgánica se secó sobre sulfato sódico, se concentró a presión reducida y se purificó mediante destilación a presión reducida. A 6,8 g de la 2,3,5-trimetilciclopent-2-enona obtenida de este modo se añadieron 75 ml de éter dietílico, seguido de enfriamiento hasta 78 °C. Gota a gota se añadió una solución en THF 0,84M de cloruro de n-butilmagnesio en un volumen de 72 ml durante un periodo de 25 minutos. La temperatura se elevó gradualmente hasta la temperatura ambiente y la mezcla se agitó durante 24 horas. Después, gota a gota se añadió una solución de cloruro amónico acuoso saturado a -10 °C. La mezcla se agitó durante 10 minutos y se añadió una solución de ácido sulfúrico acuoso al 10%. La capa orgánica se extrajo con éter dietílico, se lavó con una solución de hidrógeno carbonato sódico acuoso saturado y se concentró a presión reducida. El concentrado se purificó mediante destilación a presión reducida y cromatografía en columna en gel de sílice (disolvente: hexano), dando 5, 2g de 2-butyl-1,3,4-trimetilciclopentadieno. El compuesto se identificó mediante CG-EM. GC-MS: 164 (EM).

Etapa 2. Síntesis de (2-butyl-1,3,4-trimetilciclopentadienil) (ciclopentadienil)dimetilsilano

45 A 1,6g (12,9 mmol) de una solución de 2-butyl-1,3,4-trimetilciclopentadieno se añadió THF en un volumen de 100 ml y la mezcla se enfrió hasta 0°C. A ello se añadió, gota a gota, una solución en hexano 1,57M de n-butil litio en un volumen de 8,6 ml (13,5 mmol). La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 2 horas. A -78°C gota a gota se añadieron 50 ml de THF que contiene 2,0 g (15,5 mmol) de dicloruro de dimetilsililo. La temperatura se elevó gradualmente y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 8 horas, dando una solución transparente. La solución se concentró a presión reducida y el concentrado se filtró para eliminar las sustancias insolubles. El filtrado se lavó con hexano y el hexano se eliminó del filtrado mediante destilación a presión reducida. El dicloruro de dimetilsililo se eliminó mediante destilación a presión reducida. Después, se añadieron 100 ml de THF y la mezcla se enfrió a -78 °C. Gota a gota, gradualmente se añadió una solución en THF 2M de ciclopentadienuro sódico en un volumen de 4,7 ml (9,4 mmol). La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 24 horas y se añadió agua a 0°C para terminar la reacción. La capa orgánica se extrajo con hexano, se lavó con solución de cloruro sódico acuoso saturado, se secó sobre sulfato magnésico y se filtró. El filtrado se concentró a presión reducida. El concentrado se purificó mediante cromatografía en columna en gel de sílice (disolvente: hexano/trietilamina = 98/2 (v/v), dando 4,6 g (3-butyl-2,4,5-trimetilciclopentadienil)(ciclopentadienil)dimetilsilano. El compuesto se identificó mediante CG-EM. GC-MS: 286 (EM).

Etapa 3. Síntesis de dicloruro de dimetilsililen(3-butyl-2,4,5-trimetilciclopentadienil) (ciclopentadienil)circonio (A6)

60 El (3-butyl-2,4,5-trimetilciclopentadienil) (ciclopentadienil)dimetilsilano en una cantidad de 0,53 g (1,9 mmol) se disolvió en 50 ml de éter dietílico y la solución se enfrió hasta -78°C. A ello se añadió, gota a gota una solución en hexano 1,57M de n-butil litio en un volumen de 0,76 ml (1,7 mmol). La temperatura se elevó gradualmente y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 24 horas y se concentró a presión reducida. El concentrado se lavó con 6 ml de hexano tres veces. El sólido resultante se suspendió en 50 ml de hexano. A la suspensión se añadió 400 mg (1,7 mmol) de tetracloruro de circonio a -78°C. La temperatura se elevó gradualmente y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 24 horas. Después, la resina se filtró y se lavó con hexano para eliminar las sales. El

residuo se disolvió en éter dietílico y se añadió pentano con agitación para producir una precipitación gradual. El precipitado se lavó con pentano y el sólido se secó mediante concentración a presión reducida, dando 30 mg de dicloruro de dimetilsililen(3-butil-2,4,5-trimetilciclopentadienil)(ciclopentadienil)circonio (A6). El compuesto se identificó mediante RMN de ^1H y FD-EM.

RMN- ^1H (CDCl_3 , basado en TMS): 6,9 (s, 2H), 5,6 (s, 2H), 5,6 (2H), 2,4-2,2 (m, 2H), 2,0-1,8 (m, 9H), 1,5-1,2 (m, 4H), 0,9-0,7 (m, 9H); FD-EM: 444 (EM)

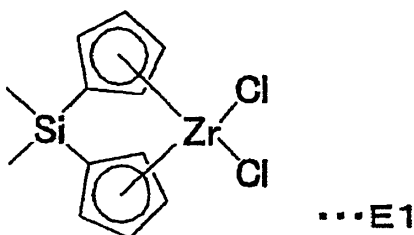
Ejemplo de referencia L-11

Preparación de componente sólido (S)

En un reactor de 260 l equipado con un agitador, 10 kg de sílice (SiO_2 : tamaño medio de partícula: 60 μm) secada a 250°C durante 10 horas se suspendió en 90,5 l de tolueno en atmósfera de nitrógeno. La suspensión se enfrió hasta 0 a 5 °C. Una solución de metilalumoxano (3,0 mmol/ml en términos de átomo A1) en un volumen de 45,5 l se añadió gota a gota a la suspensión durante un periodo de 30 minutos. Durante la adición gota a gota se mantuvo la temperatura en el sistema a 0 a 5 °C. Después de la adición gota a gota, la reacción se realizó de forma continua a de 0 a 5 °C durante 30 minutos. Después se elevó la temperatura a 95 a 100 °C en aproximadamente 1,5 horas y la reacción se realizó a 95 a 100 °C durante 4 horas. Después, la temperatura se redujo a la ambiente y se retiró el sobrenadante mediante decantación. El componente sólido obtenido de este modo se lavó con tolueno dos veces y se añadió tolueno hasta un volumen total de 129 l, preparando de este modo una pasta en tolueno del componente sólido (S). Se obtuvo una muestra de una porción del componente sólido y se determinaron las concentraciones, de modo que se obtuvo una concentración de la pasta de 96,5 g/l y una concentración de A1 de 0,489 mol/l.

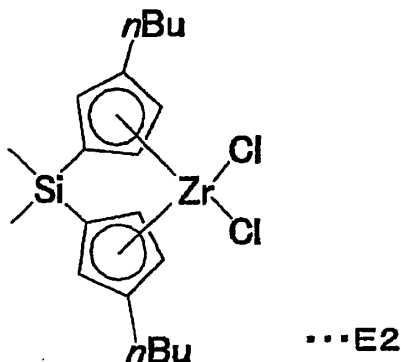
El compuesto de metalloceno (E1) usado en el Ejemplo Comparativo se ilustra a continuación.

E1: Dicloruro de dimetilsililenbis(ciclopentadienil)circonio



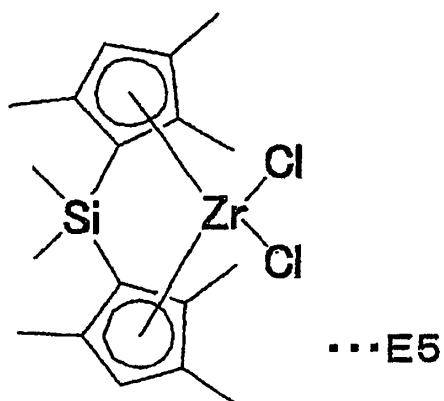
El compuesto de metalloceno (E2) usado en el Ejemplo Comparativo se ilustra a continuación.

E2: Dicloruro de dimetilsililenbis(2-n-butilciclopentadienil)circonio



El compuesto de metalloceno (E5) usado en el Ejemplo Comparativo se ilustra a continuación.

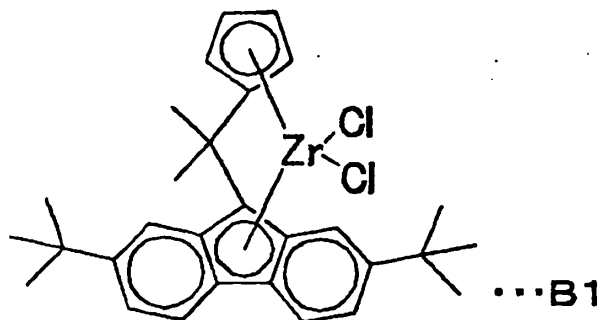
E5: Dicloruro de dimetilsililenbis(2,3,5-trimetilciclopentadienil)circonio



(2) Procedimientos de polimerización de olefinas usando catalizadores de la polimerización de olefinas (b)

5 Ejemplo sintético 11

Un compuesto (B1) representado por la fórmula siguiente se sintetizó mediante un procedimiento descrito en el documento JP-A-H04-69394.

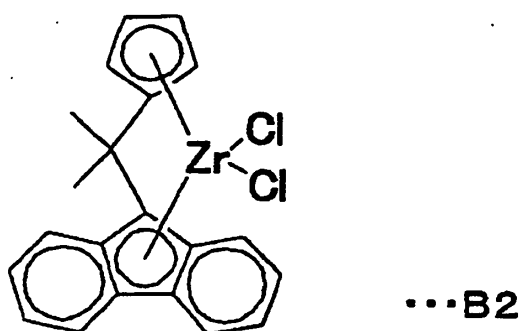


10

Ejemplo sintético 12

Un compuesto (B2) representado por la fórmula siguiente se sintetizó mediante un procedimiento descrito en el documento EP351392.

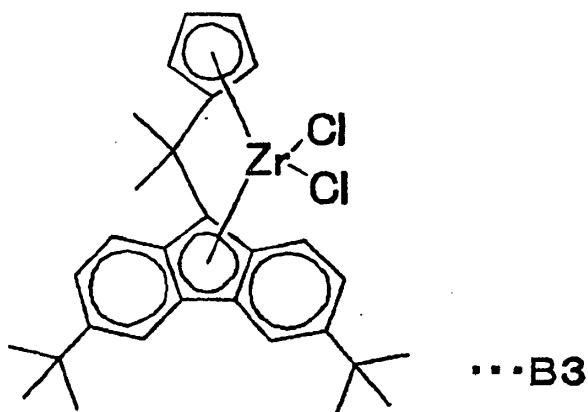
15



Ejemplo sintético 13

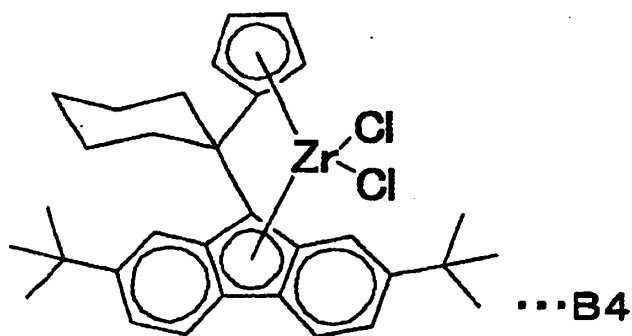
Un compuesto (B3) representado por la fórmula siguiente se sintetizó mediante un procedimiento descrito en el documento JP-A-2000-212194.

20



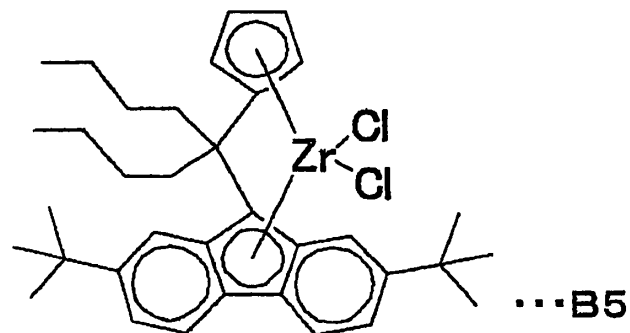
Ejemplo sintético 14

- 5 Un compuesto (B4) representado por la fórmula siguiente se sintetizó mediante un procedimiento descrito en el documento EP955305.



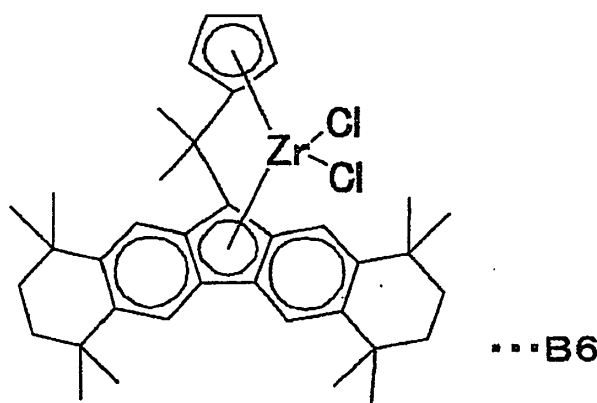
10 Ejemplo sintético 15

Un compuesto (B5) representado por la fórmula siguiente se sintetizó mediante un procedimiento descrito en el documento JP-A-2005-200451.



Ejemplo sintético 16

- 15
20 Un compuesto (B6) representado por la fórmula siguiente se sintetizó mediante un procedimiento descrito en el documento JP-A-2004-168744.



Ejemplo M-1

5 Preparación de componente catalizador sólido (Y-1)

Un matraz de vidrio de 200 ml purgado con nitrógeno se cargó con 50 ml de tolueno y se añadió la pasta en tolueno del componente sólido (S) (1,0 g en términos del componente sólido) preparado en el Ejemplo de referencia L-11. Además, gota a gota se añadieron 7,6 ml de una solución en tolueno del compuesto de metalloceno dicloruro de (dimetilsililen(ciclopentadienil)(3-n-propilciclopentadienil)circonio (A2) (0,002 mmol/ml en términos del átomo de Zr) y 5,1 ml de una solución en tolueno del compuesto de metalloceno (B1) (0,002 mmol/ml en términos del átomo de Zr) como una mezcla (proporción molar ((A2)/(B1) = 60/40). La reacción se realizó a temperatura ambiente durante 1 hora. Después de 1 hora de reacción no se detectó Zr en el tolueno del sobrenadante. El sobrenadante se eliminó mediante decantación. El residuo se lavó con heptano dos veces y se suspendió en 50 ml de una pasta de heptano (componente catalizador sólido Y-1). Se obtuvo una muestra de una porción de La pasta en heptano del componente catalizador sólido (Y-1) y se determinaron las concentraciones, de modo que se obtuvo una concentración de Zr de 0,046 mg/l y una concentración de A1 de 2,6 mg/ml.

Polimerización

Una autoclave SUS de 1 l purgada completamente con nitrógeno se cargó con 500 ml de heptano purificado y se pasó etileno a través del autoclave para saturar la fase líquida y la fase de gas con etileno. Después se añadieron 10 ml de 1-hexeno y 0,375 mmol de triisobutilaluminio y a la autoclave se añadieron 20 mg en términos del componente sólido del componente catalizador sólido (Y-1). La temperatura se aumentó hasta 80 °C y la polimerización se realizó a 0,78 MPa durante 90 minutos. El polímero obtenido se secó al vacío durante 10 horas, dando 76,3 g de un copolímero de etileno/1-hexeno. Los resultados del análisis GPC y las propiedades del polímero se indican en la Tabla 4 y en la Fig. 1 se muestra un gráfico de GPC.

Ejemplo M-2

30 Polimerización

La polimerización se llevó a cabo del mismo modo que en el ejemplo M-1, a excepción de que el gas etileno se reemplazó por una mezcla de hidrógeno/etileno en gas (concentración de hidrógeno: 0,1 vol %). El polímero obtenido se secó al vacío durante 10 horas, dando 75,5 g de un copolímero de etileno/1-hexeno. Los resultados del análisis GPC y las propiedades del polímero se indican en la Tabla 4.

Ejemplo M-3

40 Polimerización

Una autoclave SUS de 2 l purgada completamente con nitrógeno se cargó con 250 g de NaCl y el contenido se secó al vacío a 100 °C durante 90 minutos. Después, la presión en el interior de la autoclave se devolvió a la presión normal suministrando una mezcla en gas de 1-butenio/etileno (concentración de 1-butenio: 4% vol) y la temperatura del interior se ajustó a 75 °C. En una corriente de la mezcla de gas se añadieron 0,75 mmol de triisobutilaluminio y a la autoclave se añadieron 34,4 mg en términos del componente sólido del componente catalizador sólido (Y-1). La polimerización se realizó a 0,78 MPa a 80 °C durante 90 minutos. El producto se lavó con cantidades suficientes de agua para eliminar el NaCl completamente. El polímero se secó al vacío durante 10 horas, dando 68,9 g de un copolímero de etileno/1-butenio. Los resultados del análisis GPC y las propiedades del polímero se indican en la Tabla 4 y en la Fig. 13 se muestra un gráfico de GPC. Las propiedades medidas con respecto a una muestra de este polímero se indican en la Tabla 13.

Ejemplo M-4

Preparación de componente catalizador sólido (Y-2)

- 5 Un matraz de vidrio de 200 ml purgado con nitrógeno se cargó con 50 ml de tolueno y se añadió la pasta en tolueno del componente sólido (S) (1,0 g en términos del componente sólido) preparado en el Ejemplo de referencia L-11. Además, gota a gota se añadieron 7,6 ml de una solución en tolueno del compuesto de metalloceno dicloruro de (dimetilsilil(ciclopentadienil)(3-n-butilciclopentadienil)circonio (A3) (0,002 mmol/ml en términos del átomo de Zr) y 5,1 ml de una solución en tolueno del compuesto de metalloceno (B1) (0,002 mmol/ml en términos del átomo de Zr) como una mezcla (proporción molar ((A3)/(B1) = 60/40). La reacción se realizó a temperatura ambiente durante 1 hora. Después de 1 hora de reacción no se detectó Zr en el tolueno del sobrenadante. El sobrenadante se eliminó mediante decantación. El residuo se lavó con heptano dos veces y se suspendió en 50 ml de una pasta de heptano (componente catalizador sólido Y-2). Se obtuvo una muestra de una porción de La pasta en heptano del componente catalizador sólido (Y-2) y se determinaron las concentraciones, de modo que se obtuvo una concentración de Zr de 0,034 mg/l y una concentración de A1 de 2,1 mg/ml.

Polimerización

- 20 La polimerización se llevó a cabo del mismo modo que en el ejemplo M-1, a excepción de que el componente catalizador sólido (Y-1) se sustituyó por 15 mg del componente catalizador sólido (Y-2). El polímero obtenido se secó al vacío durante 10 horas, dando 60,2 g de un copolímero de etileno/1-hexeno. Los resultados del análisis GPC y las propiedades del polímero se indican en la Tabla 4 y en la Fig. 2 se muestra un gráfico de GPC. Las propiedades medidas con respecto a una muestra de este polímero se indican en la Tabla 16.

25 Ejemplo M-5**Polimerización**

- 30 La polimerización se llevó a cabo del mismo modo que en el ejemplo M-4, a excepción de que el gas etileno se reemplazó por una mezcla de hidrógeno/etileno en gas (concentración de hidrógeno: 0,05 vol %). El polímero obtenido se secó al vacío durante 10 horas, dando 55,1 g de un copolímero de etileno/1-hexeno. Los resultados del análisis GPC y las propiedades del polímero se indican en la Tabla 4 y en la Fig. 3 se muestra un gráfico de GPC. Las propiedades medidas con respecto a una muestra de este polímero se indican en la Tabla 16.

35 Ejemplo M-6**Polimerización**

- 40 La polimerización se llevó a cabo del mismo modo que en el ejemplo M-3, a excepción de que el componente catalizador sólido (Y-1) se sustituyó por 34,4 mg del componente catalizador sólido (Y-2). El polímero obtenido se secó al vacío durante 10 horas, dando 41,6 g de un copolímero de etileno/1-buteno. Los resultados del análisis GPC y las propiedades del polímero se indican en la Tabla 4 y en la Fig. 4 se muestra un gráfico de GPC. Las propiedades medidas con respecto a una muestra de este polímero se indican en la Tabla 13.

45 Ejemplo M-7*Preparación de componente catalizador sólido (Y-3)*

- 50 Se sintetizó un componente catalizador sólido (Y-3) del mismo modo que el componente catalizador sólido (Y-1) del Ejemplo M-1, a excepción de que el compuesto de metalloceno (A2) se sustituyó por el compuesto de metalloceno (A4) y la proporción molar de la reacción del compuesto de metalloceno (A4) y el compuesto de metalloceno (B1) fue (A4)/(B1) = 80/20 (proporción molar). Después de 1 hora de reacción no se detectó Zr en el tolueno del sobrenadante. Se obtuvo una muestra de una porción de La pasta en heptano del componente catalizador sólido (Y-3) y se determinaron las concentraciones, de modo que se obtuvo una concentración de Zr de 0,049 mg/l y una concentración de A1 de 3,2 mg/ml.

Polimerización

- 60 La polimerización se llevó a cabo del mismo modo que en el ejemplo M-1, a excepción de que el componente catalizador sólido (Y-1) se sustituyó por 30 mg del componente catalizador sólido (Y-3). El polímero obtenido se secó al vacío durante 10 horas, dando 80,0 g de un copolímero de etileno/1-hexeno. Los resultados del análisis GPC y las propiedades del polímero se indican en la Tabla 4 y en la Fig. 5 se muestra un gráfico de GPC.

Ejemplo M-8**Polimerización**

- 5 La polimerización se llevó a cabo del mismo modo que en el ejemplo M-7, a excepción de que el gas etileno se reemplazó por una mezcla de hidrógeno/etileno en gas (concentración de hidrógeno: 0,1 vol %). El polímero obtenido se secó al vacío durante 10 horas, dando 84,7 g de un copolímero de etileno/1-hexeno. Los resultados del análisis GPC y las propiedades del polímero se indican en la Tabla 5.

10 Ejemplo M-9

Preparación de componente catalizador sólido (Y-4)

- 15 Se sintetizó un componente catalizador sólido (Y-4) del mismo modo que el componente catalizador sólido (Y-1) del Ejemplo M-1, a excepción de que el compuesto de metalloceno (A2) se sustituyó por el compuesto de metalloceno (A6) y la proporción molar de la reacción del compuesto de metalloceno (A6) y el compuesto de metalloceno (B1) fue $(A6)/(B1) = 70/30$ (proporción molar). Después de 1 hora de reacción no se detectó Zr en el tolueno del sobrenadante. Se obtuvo una muestra de una porción de La pasta en heptano del componente catalizador sólido (Y-4) y se determinaron las concentraciones, de modo que se obtuvo una concentración de Zr de 0,038 mg/l y una
- 20 concentración de A1 de 2,1 mg/ml.

Polimerización

- 25 La polimerización se llevó a cabo del mismo modo que en el ejemplo M-1, a excepción de que el componente catalizador sólido (Y-1) se sustituyó por el componente catalizador sólido (Y-4). El polímero obtenido se secó al vacío durante 10 horas, dando 76,0 g de un copolímero de etileno/1-hexeno. Los resultados del análisis GPC y las propiedades del polímero se indican en la Tabla 5 y en la Fig. 6 se muestra un gráfico de GPC.

Ejemplo M-10

- 30 **Polimerización**
- La polimerización se llevó a cabo del mismo modo que en el ejemplo M-9, a excepción de que el gas etileno se reemplazó por una mezcla de hidrógeno/etileno en gas (concentración de hidrógeno: 0,1 vol %). El polímero
- 35 obtenido se secó al vacío durante 10 horas, dando 80,3 g de un copolímero de etileno/1-hexeno. Los resultados del análisis GPC y las propiedades del polímero se indican en la Tabla 5.

Ejemplo M-1140 **Polimerización**

- La polimerización se llevó a cabo del mismo modo que en el ejemplo M-3, a excepción de que el componente catalizador sólido (Y-1) se sustituyó por el componente catalizador sólido (Y-4). El polímero obtenido se secó al vacío durante 10 horas, dando 51,6 g de un copolímero de etileno/1-buteno. Los resultados del análisis GPC y las
- 45 propiedades del polímero se indican en la Tabla 5 y en la Fig. 13 se muestra un gráfico de GPC. Las propiedades medidas con espectro a una muestra de este polímero se indican en la Tabla 13.

Ejemplo M-1250 **Preparación de componente catalizador sólido (Y-5)**

- Se sintetizó un componente catalizador sólido (Y-5) del mismo modo que el componente catalizador sólido (Y-1) del Ejemplo M-1, a excepción de que el compuesto de metalloceno (A2) se sustituyó por el compuesto de metalloceno (A6) y la proporción molar del compuesto de metalloceno (A2) y el compuesto de metalloceno (B1) se cambió de
- 55 $(A2)/(B1) = 60/40$ (proporción molar) a $(A2)/(B1) = 45/55$ (proporción molar). Después de 1 hora de reacción no se detectó Zr en el tolueno del sobrenadante. Se obtuvo una muestra de una porción de La pasta en heptano del componente catalizador sólido (Y-5) y se determinaron las concentraciones, de modo que se obtuvo una concentración de Zr de 0,038 mg/l y una concentración de A1 de 2,1 mg/ml.

60 **Polimerización**

- La polimerización se llevó a cabo del mismo modo que en el ejemplo M-3, a excepción de que el componente catalizador sólido (Y-1) se sustituyó por el componente catalizador sólido (Y-5) y la mezcla en gas de 1-buteno/etileno (concentración de 1-buteno: 4 vol %) se reemplazó por una mezcla en gas de 1-buteno/etileno
- 65 (concentración de 1-buteno: 7 vol %). El polímero obtenido se secó al vacío durante 10 horas, dando 46,7 g de un

copolímero de etileno/1-buteno. Los resultados del análisis GPC y las propiedades del polímero se indican en la Tabla 5 y en la Fig. 13 se muestra un gráfico de GPC. Las propiedades medidas con espectro a una muestra de este polímero se indican en la Tabla 13.

5 Ejemplo M-13

Polimerización

La polimerización se llevó a cabo del mismo modo que en el ejemplo M-6, a excepción de que la mezcla en gas de 1-buteno/etileno (concentración de 1-buteno: 4 vol %) se reemplazó por una mezcla en gas de 1-buteno/etileno (concentración de 1-buteno: 7 vol %). El polímero obtenido se secó al vacío durante 10 horas, dando 51,9 g de un copolímero de etileno/1-buteno. Los resultados del análisis GPC y las propiedades del polímero se indican en la Tabla 5 y en la Fig. 13 se muestra un gráfico de GPC. Las propiedades medidas con espectro a una muestra de este polímero se indican en la Tabla 13.

15 Ejemplo M-14

Preparación de componente catalizador sólido (Y-6)

Se sintetizó un componente catalizador sólido (Y-6) del mismo modo que el componente catalizador sólido (Y-2) del Ejemplo M-4, a excepción de que el compuesto de metaloceno (B1) se sustituyó por el compuesto de metaloceno (B2) y la proporción molar de la reacción del compuesto de metaloceno (A3) y el compuesto de metaloceno (B2) fue (A3)/(B2) = 30/70 (proporción molar). Después de 1 hora de reacción no se detectó Zr en el tolueno del sobrenadante. Se obtuvo una muestra de una porción de La pasta en heptano del componente catalizador sólido (Y-6) y se determinaron las concentraciones, de modo que se obtuvo una concentración de Zr de 0,036 mg/l y una concentración de A1 de 2,3 mg/ml.

Polimerización

La polimerización se llevó a cabo del mismo modo que en el ejemplo M-1, a excepción de que el componente catalizador sólido (Y-1) se sustituyó por el componente catalizador sólido (Y-6). El polímero obtenido se secó al vacío durante 10 horas, dando 74,4 g de un copolímero de etileno/1-hexeno. Los resultados del análisis GPC y las propiedades del polímero se indican en la Tabla 5.

35 Ejemplo M-15

Preparación de componente catalizador sólido (Y-7)

Se sintetizó un componente catalizador sólido (Y-7) del mismo modo que el componente catalizador sólido (Y-2) del Ejemplo M-4, a excepción de que el compuesto de metaloceno (B1) se sustituyó por el compuesto de metaloceno (B3) y la proporción molar de la reacción del compuesto de metaloceno (A3) y el compuesto de metaloceno (B3) fue (A3)/(B3) = 70/30 (proporción molar). Después de 1 hora de reacción no se detectó Zr en el tolueno del sobrenadante. Se obtuvo una muestra de una porción de La pasta en heptano del componente catalizador sólido (Y-7) y se determinaron las concentraciones, de modo que se obtuvo una concentración de Zr de 0,035 mg/l y una concentración de A1 de 2,2 mg/ml.

Polimerización

La polimerización se llevó a cabo del mismo modo que en el ejemplo M-1, a excepción de que el componente catalizador sólido (Y-1) se sustituyó por el componente catalizador sólido (Y-7). El polímero obtenido se secó al vacío durante 10 horas, dando 121,3 g de un copolímero de etileno/1-hexeno. Los resultados del análisis GPC y las propiedades del polímero se indican en la Tabla 6.

55 Ejemplo M-16

Preparación de componente catalizador sólido (Y-8)

Se sintetizó un componente catalizador sólido (Y-8) del mismo modo que el componente catalizador sólido (Y-2) del Ejemplo M-4, a excepción de que el compuesto de metaloceno (B1) se sustituyó por el compuesto de metaloceno (B4). Después de 1 hora de reacción no se detectó Zr en el tolueno del sobrenadante. Se obtuvo una muestra de una porción de La pasta en heptano del componente catalizador sólido (Y-8) y se determinaron las concentraciones, de modo que se obtuvo una concentración de Zr de 0,034 mg/l y una concentración de A1 de 2,3 mg/ml.

Polimerización

La polimerización se llevó a cabo del mismo modo que en el ejemplo M-1, a excepción de que el componente

catalizador sólido (Y-1) se sustituyó por el componente catalizador sólido (Y-8). El polímero obtenido se secó al vacío durante 10 horas, dando 75,5 g de un copolímero de etileno/1-hexeno. Los resultados del análisis GPC y las propiedades del polímero se indican en la Tabla 6.

5 Ejemplo M-17

Preparación de componente catalizador sólido (Y-9)

Se sintetizó un componente catalizador sólido (Y-9) del mismo modo que el componente catalizador sólido (Y-2) del Ejemplo M-4, a excepción de que el compuesto de metaloceno (B1) se sustituyó por el compuesto de metaloceno (B5) y la proporción molar de la reacción del compuesto de metaloceno (A3) y el compuesto de metaloceno (B5) fue (A3)/(B5) = 55/45 (proporción molar). Después de 1 hora de reacción no se detectó Zr en el tolueno del sobrenadante. Se obtuvo una muestra de una porción de La pasta en heptano del componente catalizador sólido (Y-9) y se determinaron las concentraciones, de modo que se obtuvo una concentración de Zr de 0,034 mg/l y una concentración de A1 de 2,3 mg/ml.

Polimerización

La polimerización se llevó a cabo del mismo modo que en el ejemplo M-1, a excepción de que el componente catalizador sólido (Y-1) se sustituyó por el componente catalizador sólido (Y-9). El polímero obtenido se secó al vacío durante 10 horas, dando 113,7 g de un copolímero de etileno/1-hexeno. Los resultados del análisis GPC y las propiedades del polímero se indican en la Tabla 6.

25 Ejemplo M-18

Preparación de componente catalizador sólido (Y-10)

Se sintetizó un componente catalizador sólido (Y-10) del mismo modo que el componente catalizador sólido (Y-2) del Ejemplo M-4, a excepción de que el compuesto de metaloceno (B1) se sustituyó por el compuesto de metaloceno (B6) y la proporción molar de la reacción del compuesto de metaloceno (A3) y el compuesto de metaloceno (B6) fue (A3)/(B6) = 55/45 (proporción molar). Después de 1 hora de reacción no se detectó Zr en el tolueno del sobrenadante. Se obtuvo una muestra de una porción de La pasta en heptano del componente catalizador sólido (Y-10) y se determinaron las concentraciones, de modo que se obtuvo una concentración de Zr de 0,036 mg/l y una concentración de A1 de 2,3 mg/ml.

Polimerización

La polimerización se llevó a cabo del mismo modo que en el ejemplo M-1, a excepción de que el componente catalizador sólido (Y-1) se sustituyó por el componente catalizador sólido (Y-10) y la temperatura de la polimerización y la cantidad del 1-hexeno se cambiaron de 80 °C y 10 ml a 70 °C y 30 ml. El polímero obtenido se secó al vacío durante 10 horas, dando 116,0 g de un copolímero de etileno/1-hexeno. Los resultados del análisis GPC y las propiedades del polímero se indican en la Tabla 6.

45 Ejemplo M-19

Preparación de componente catalizador sólido (X-11)

Un matraz de vidrio de 200 ml purgado con nitrógeno se cargó con 50 ml de tolueno y se añadió la pasta en tolueno del componente sólido (S) (1,0 g en términos del componente sólido). Además, gota a gota se añadieron 12,7 ml de una solución en tolueno del compuesto de metaloceno (B1) (0,002 mmol/ml en términos del átomo de Zr). La reacción se realizó a temperatura ambiente durante 1 hora. Después de la reacción, el sobrenadante se eliminó mediante decantación. El residuo se lavó con heptano dos veces y se suspendió en 100 ml de una pasta de heptano (componente catalizador sólido X-11). Se obtuvo una muestra de una porción de La pasta en heptano del componente catalizador sólido (X-11) y se determinaron las concentraciones, de modo que se obtuvo una concentración de Zr de 0,023 mg/l y una concentración de A1 de 1,3 mg/ml.

Polimerización

Una autoclave SUS de 1 l purgada completamente con nitrógeno se cargó con 500 ml de heptano purificado y se pasó etileno a través del autoclave para saturar la fase líquida y la fase de gas con etileno. Además, se añadieron 10 ml de 1-hexeno y 0,375 mmol de triisobutilaluminio y a la autoclave se añadieron 8 mg y 12 mg en términos del componente sólido del componente catalizador sólido (X-2) y el componente catalizador sólido (X-11), respectivamente, ((A2)/(B1) proporción molar = 40/60). La temperatura se aumentó hasta 80 °C y la polimerización se realizó a 0,78 MPa durante 90 minutos. El polímero obtenido se secó al vacío durante 10 horas, dando 79,7 g de un copolímero de etileno/1-hexeno. Los resultados del análisis GPC y las propiedades del polímero se indican en la Tabla 6.

Ejemplo M-20**Polimerización**

Una autoclave SUS de 1 l purgada completamente con nitrógeno se cargó con 500 ml de heptano purificado y se pasó etileno a través del autoclave para saturar la fase líquida y la fase de gas con etileno. Además, se añadieron 10 ml de 1-hexeno y 0,375 mmol de triisobutilaluminio y a la autoclave se añadieron 5 mg y 15 mg en términos del componente sólido del componente catalizador sólido (X-3) y el componente catalizador sólido (X-11), respectivamente, ((A3)/(B1) proporción molar = 25/75). La temperatura se aumentó hasta 80 °C y la polimerización se realizó a 0,78 MPa durante 90 minutos. El polímero obtenido se secó al vacío durante 10 horas, dando 48,7 g de un copolímero de etileno/1-hexeno. Los resultados del análisis GPC y las propiedades del polímero se indican en la Tabla 6.

Ejemplo M-21**Preparación de componente catalizador sólido (Y-11)**

Un matraz de vidrio de 200 ml purgado con nitrógeno se cargó con 50 ml de tolueno y se añadió la pasta en tolueno del componente sólido (S) (1,0 g en términos del componente sólido) preparado en el Ejemplo de referencia L-11. Además, gota a gota se añadieron 5,6 ml de una solución en tolueno del compuesto de metaloceno dicloruro de (dimetilsilil(ciclopentadienil)(3-n-propilciclopentadienil)circonio (A2) (0,002 mmol/ml en términos del átomo de Zr) y 7,1 ml de una solución en tolueno del compuesto de metaloceno (B1) (0,002 mmol/ml en términos del átomo de Zr) como una mezcla (proporción molar ((A2)/(B1) = 44/56). La reacción se realizó a temperatura ambiente durante 1 hora. Después de 1 hora de reacción no se detectó Zr en el tolueno del sobrenadante. El sobrenadante se eliminó mediante decantación. El residuo se lavó con heptano dos veces y se suspendió en 50 ml de una pasta de heptano (componente catalizador sólido Y-11).

Preparación de componente catalizador prepolimerizado (YP-11)

La pasta en heptano del componente catalizador sólido (Y-11) se enfrió hasta 10°C. En una corriente de nitrógeno se añadieron 2,0 mmol de hidruro de diisobutilaluminio (Dubai-H) y 0,13 ml de 1-hexeno. Tras la adición de 1-hexeno, se inició el suministro de etileno. El componente catalizador sólido se polimerizó con un peso de etileno tres veces el del componente catalizador sólido a una temperatura de 35 °C (prepolimerización). El sobrenadante se eliminó mediante decantación. El componente catalizador sólido se lavó con heptano tres veces y se suspendió en 50 ml de una pasta de heptano.

Después, a la pasta se añadieron 10 mg de Chemistat 2500 (fabricado por Sanyo Chemical Industries, Ltd.) y el Chemistat 2500 se hizo reaccionar con el componente catalizador prepolimerizado manteniendo la temperatura en el sistema a 34 a 36 °C durante 1 hora. El sobrenadante se eliminó mediante decantación. El componente catalizador prepolimerizado se lavó con hexano tres veces.

La pasta de hexano se transfirió a un matraz Schlenk de vidrio de 100 ml y el hexano se eliminó mediante destilación a presión reducida a 25 °C. Por tanto, se obtuvieron 4,0 g de un componente catalizador prepolimerizado (YP-11) que se polimerizó con 3 g del polímero por 1 g del componente catalizador sólido.

El componente catalizador prepolimerizado (YP-11) se analizó según su composición y se halló que contenía 0,50 mg de átomo de Zr por 1 g del componente catalizador sólido.

Polimerización

La polimerización se llevó a cabo del mismo modo que en el ejemplo M-1, a excepción de que el componente catalizador sólido (Y-1) se sustituyó por el componente catalizador prepolimerizado (YP-11). El polímero obtenido se secó al vacío durante 10 horas, dando 64,3 g de un copolímero de etileno/1-hexeno. Los resultados del análisis GPC y las propiedades del polímero se indican en la Tabla 6.

Ejemplo M-22**Preparación de componente catalizador sólido (Y-12)**

Se sintetizó un componente catalizador sólido (Y-12) del mismo modo que el componente catalizador sólido (Y-11) del Ejemplo M-21, a excepción de que el compuesto de metaloceno (A2) se sustituyó por el compuesto de metaloceno (A6) y la proporción molar del compuesto de metaloceno (A2) y el compuesto de metaloceno (B1) se cambió de (A2)/(B1) = 44/56 (proporción molar) a (A2)/(B1) = 47/53 (proporción molar). Después de 1 hora de reacción no se detectó Zr en el tolueno del sobrenadante.

Preparación de componente catalizador prepolimerizado (YP-12)

Se sintetizó un componente catalizador sólido (YP-12) del mismo modo que el componente catalizador prepolimerizado (YP-11) del Ejemplo M-21, a excepción de que el componente catalizador sólido (Y-11) se sustituyó por el componente catalizador sólido (Y-12). El componente catalizador prepolimerizado (YP-12) se analizó según su composición y se halló que contenía 0,50 mg de átomo de Zr por 1 g del componente catalizador sólido.

Polimerización

La polimerización se llevó a cabo del mismo modo que en el ejemplo M-1, a excepción de que el componente catalizador sólido (Y-1) se sustituyó por el componente catalizador sólido (YP-12). El polímero obtenido se secó al vacío durante 10 horas, dando 81,9 g de un copolímero de etileno/1-hexeno. Los resultados del análisis GPC y las propiedades del polímero se indican en la Tabla 7.

Ejemplo M-23**Preparación de componente catalizador sólido (Y-13)**

Se sintetizó un componente catalizador sólido (Y-13) del mismo modo que el componente catalizador sólido (Y-11) del Ejemplo M-21, a excepción de que el compuesto de metalloceno (A2) se sustituyó por el compuesto de metalloceno (A3) y la proporción molar de la reacción del compuesto de metalloceno (A3) y el compuesto de metalloceno (B1) fue $(A3)/(B1) = 37/63$ (proporción molar). Después de 1 hora de reacción no se detectó Zr en el tolueno del sobrenadante.

Preparación de componente catalizador prepolimerizado (YP-13)

Se sintetizó un componente catalizador sólido (YP-13) del mismo modo que el componente catalizador prepolimerizado (YP-11) del Ejemplo M-21, a excepción de que el componente catalizador sólido (Y-11) se sustituyó por el componente catalizador sólido (Y-13). El componente catalizador prepolimerizado (YP-13) se analizó según su composición y se halló que contenía 0,50 mg de átomo de Zr por 1 g del componente catalizador sólido.

Polimerización

La polimerización se llevó a cabo del mismo modo que en el ejemplo M-1, a excepción de que el componente catalizador sólido (Y-1) se sustituyó por el componente catalizador sólido (YP-13). El polímero obtenido se secó al vacío durante 10 horas, dando 59,6 g de un copolímero de etileno/1-hexeno. Los resultados del análisis GPC y las propiedades del polímero se indican en la Tabla 7.

Ejemplo M-24**Preparación de componente catalizador sólido (Y-14)**

Se sintetizó un componente catalizador sólido (Y-14) del mismo modo que el componente catalizador sólido (Y-13) del Ejemplo M-23, a excepción de que el compuesto de metalloceno (A2) se sustituyó por el compuesto de metalloceno (A3) y la proporción molar del compuesto de metalloceno (A2) y el compuesto de metalloceno (B1) se cambió de $(A3)/(B1) = 37/63$ (proporción molar) a $(A3)/(B1) = 45/55$ (proporción molar). Después de 1 hora de reacción no se detectó Zr en el tolueno del sobrenadante.

Preparación de componente catalizador prepolimerizado (YP-14)

Se sintetizó un componente catalizador sólido (YP-14) del mismo modo que el componente catalizador prepolimerizado (YP-11) del Ejemplo M-21, a excepción de que el componente catalizador sólido (Y-11) se sustituyó por el componente catalizador sólido (Y-14). El componente catalizador prepolimerizado (YP-14) se analizó según su composición y se halló que contenía 0,50 mg de átomo de Zr por 1 g del componente catalizador sólido.

Polimerización

La polimerización se llevó a cabo del mismo modo que en el ejemplo M-1, a excepción de que el componente catalizador sólido (Y-1) se sustituyó por el componente catalizador sólido (YP-14). El polímero obtenido se secó al vacío durante 10 horas, dando 80,3 g de un copolímero de etileno/1-hexeno. Los resultados del análisis GPC y las propiedades del polímero se indican en la Tabla 7.

Ejemplo M-25**Preparación de componente catalizador sólido (Y-15)**

- 5 Se sintetizó un componente catalizador sólido (Y-15) del mismo modo que el componente catalizador sólido (Y-13) del Ejemplo M-23, a excepción de que el compuesto de metalloceno (A2) se sustituyó por el compuesto de metalloceno (A3) y la proporción molar del compuesto de metalloceno (A2) y el compuesto de metalloceno (B1) se cambió de $(A3)/(B1) = 37/63$ (proporción molar) a $(A3)/(B1) = 49/51$ (proporción molar). Después de 1 hora de reacción no se detectó Zr en el tolueno del sobrenadante.

10

Preparación de componente catalizador prepolimerizado (YP-15)

- 15 Se sintetizó un componente catalizador sólido (YP-15) del mismo modo que el componente catalizador prepolimerizado (YP-11) del Ejemplo M-21, a excepción de que el componente catalizador sólido (Y-11) se sustituyó por el componente catalizador sólido (Y-15). El componente catalizador prepolimerizado (YP-15) se analizó según su composición y se halló que contenía 0,50 mg de átomo de Zr por 1 g del componente catalizador sólido.

Polimerización

- 20 La polimerización se llevó a cabo del mismo modo que en el ejemplo M-1, a excepción de que el componente catalizador sólido (Y-1) se sustituyó por el componente catalizador sólido (YP-15). El polímero obtenido se secó al vacío durante 10 horas, dando 94,1 g de un copolímero de etileno/1-hexeno. Los resultados del análisis GPC y las propiedades del polímero se indican en la Tabla 7.

Ejemplo M-26**Preparación de componente catalizador sólido (Y-16)**

- 30 Se sintetizó un componente catalizador sólido (Y-16) del mismo modo que el componente catalizador sólido (Y-13) del Ejemplo M-23, a excepción de que el compuesto de metalloceno (A2) se sustituyó por el compuesto de metalloceno (A3) y la proporción molar del compuesto de metalloceno (A2) y el compuesto de metalloceno (B1) se cambió de $(A3)/(B1) = 37/63$ (proporción molar) a $(A3)/(B1) = 55/45$ (proporción molar). Después de 1 hora de reacción no se detectó Zr en el tolueno del sobrenadante.

Preparación de componente catalizador prepolimerizado (YP-16)

- 35 Se sintetizó un componente catalizador sólido (YP-16) del mismo modo que el componente catalizador prepolimerizado (YP-11) del Ejemplo M-21, a excepción de que el componente catalizador sólido (Y-11) se sustituyó por el componente catalizador sólido (Y-16). El componente catalizador prepolimerizado (YP-16) se analizó según su composición y se halló que contenía 0,50 mg de átomo de Zr por 1 g del componente catalizador sólido.

40

Polimerización

- 45 La polimerización se llevó a cabo del mismo modo que en el ejemplo M-1, a excepción de que el componente catalizador sólido (Y-1) se sustituyó por el componente catalizador prepolimerizado (YP-16). El polímero obtenido se secó al vacío durante 10 horas, dando 63,6 g de un copolímero de etileno/1-hexeno. Los resultados del análisis GPC y las propiedades del polímero se indican en la Tabla 7.

Ejemplo M-27

50

Preparación de componente catalizador prepolimerizado (YP-17)

- 55 Un componente catalizador prepolimerizado (YP-17) se preparó del mismo modo que el componente catalizador prepolimerizado (YP-11) del Ejemplo M-21, a excepción de que la cantidad de Chemistat 2500 se incrementó de 10 mg a 40 mg. El componente catalizador prepolimerizado (Y-17) se analizó según su composición y se halló que contenía 0,50 mg de un átomo de Zr por g del componente catalizador sólido.

Polimerización

- 60 La polimerización se llevó a cabo del mismo modo que en el ejemplo M-1, a excepción de que el componente catalizador sólido (Y-1) se sustituyó por el componente catalizador prepolimerizado (YP-17). El polímero obtenido se secó al vacío durante 10 horas, dando 59,6 g de un copolímero de etileno/1-hexeno. Los resultados del análisis GPC y las propiedades del polímero se indican en la Tabla 8.

Ejemplo M-28**Preparación de componente catalizador sólido (Y-18)**

- 5 Un matraz de vidrio de 200 ml purgado con nitrógeno se cargó con 50 ml de tolueno y se añadió la pasta en tolueno del componente sólido (S) (1,0 g en términos del componente sólido) preparado en el Ejemplo de referencia L-11. Además, gota a gota se añadieron 5,3 ml de una solución en tolueno del compuesto de metaloceno dicloruro de (dimetilsililén(ciclopentadienil)(3-n-propilciclopentadienil)circonio (A2) (0,002 mmol/ml en términos del átomo de Zr) y 7,4 ml de una solución en tolueno del compuesto de metaloceno (B-1) (0,002 mmol/ml en términos del átomo de Zr) como una mezcla (proporción molar ((A2)/(B1) = 42/58) a temperatura ambiente. Después de la adición gota a gota, la temperatura se elevó hasta 75 °C. La reacción se realizó a 75 °C durante 2 horas. El producto de reacción se lavó con heptano dos veces y se suspendió en 50 ml de una pasta de heptano (componente catalizador sólido Y-18). Después de 2 horas de reacción no se detectó Zr en el tolueno del sobrenadante.

15 Preparación de componente catalizador prepolimerizado (YP-18)

- La pasta en heptano del componente catalizador sólido (Y-18) se enfrió hasta 10°C. En una corriente de nitrógeno se añadieron 10 mg de Chemistat 2500 y la reacción se realizó durante 5 minutos. Después se añadieron 2,0 mmol de hidruro de diisobutiraluminio (DIBAL-H) y 0,13 ml de 1-hexeno, en este orden. Tras la adición de 1-hexeno, se inició el suministro de etileno. El componente catalizador sólido se polimerizó con un peso de etileno tres veces el del componente catalizador sólido a una temperatura de 35 °C (prepolimerización). El sobrenadante se eliminó mediante decantación. El componente catalizador sólido se lavó con heptano tres veces y se suspendió en 50 ml de una pasta de heptano.

- 25 Después, a la pasta se añadieron 40 mg de Chemistat 2500 y el Chemistat 2500 se hizo reaccionar con el componente catalizador prepolimerizado manteniendo la temperatura en el sistema a 34 a 36 °C durante 1 hora. El sobrenadante se eliminó mediante decantación. El componente catalizador prepolimerizado se lavó con hexano tres veces.

- 30 La pasta de hexano se transfirió a un matraz Schlenk de vidrio de 100 ml y el hexano se eliminó mediante destilación a presión reducida a 25 °C. Por tanto, se obtuvieron 4,0 g de un componente catalizador prepolimerizado (YP-18) que se polimerizó con 3 g del polímero por 1 g del componente catalizador sólido.

- 35 El componente catalizador prepolimerizado (YP-18) se analizó según su composición y se halló que contenía 0,50 mg de átomo de Zr por 1 g del componente catalizador sólido.

Polimerización

- 40 La polimerización se llevó a cabo del mismo modo que en el ejemplo M-1, a excepción de que el componente catalizador sólido (Y-1) se sustituyó por el componente catalizador prepolimerizado (YP-18). El polímero obtenido se secó al vacío durante 10 horas, dando 102,2 g de un copolímero de etileno/1-hexeno. Los resultados del análisis GPC y las propiedades del polímero se indican en la Tabla 8.

Ejemplo M-29**45 Preparación de componente catalizador sólido (Y-19)**

- Se sintetizó un componente catalizador sólido (Y-19) del mismo modo que el componente catalizador sólido (Y-18) del Ejemplo M-28, a excepción de que el compuesto de metaloceno (A2) se sustituyó por el compuesto de metaloceno (A6) y la proporción molar del compuesto de metaloceno (A2) y el compuesto de metaloceno (B1) se cambió de (A2)/(B1) = 42/58 (proporción molar) a (A2)/(B1) = 45/55 (proporción molar) a una proporción molar de la reacción del compuesto de metaloceno (A2) y el compuesto de metaloceno (B1) de (A2)/(B1) = 24/76 (proporción molar). Después de 1 hora de reacción no se detectó Zr en el tolueno del sobrenadante.

55 Preparación de componente catalizador prepolimerizado (YP-19)

- Se sintetizó un componente catalizador sólido (YP-19) del mismo modo que el componente catalizador prepolimerizado (YP-11) del Ejemplo M-21, a excepción de que el componente catalizador sólido (Y-11) se sustituyó por el componente catalizador sólido (Y-19). El componente catalizador prepolimerizado (YP-19) se analizó según su composición y se halló que contenía 0,50 mg de átomo de Zr por 1 g del componente catalizador sólido.

Polimerización

- 65 La polimerización se llevó a cabo del mismo modo que en el ejemplo M-1, a excepción de que el componente catalizador sólido (Y-1) se sustituyó por el componente catalizador sólido (YP-19). El polímero obtenido se secó al

vacío durante 10 horas, dando 75,9 g de un copolímero de etileno/1-hexeno. Los resultados del análisis GPC y las propiedades del polímero se indican en la Tabla 8.

Ejemplo M-30

Polimerización

La polimerización se llevó a cabo del mismo modo que en el ejemplo M-1, a excepción de que el componente catalizador sólido (Y-1) se sustituyó por el componente catalizador sólido (Y-11) y la temperatura de la polimerización y la cantidad del 1-hexeno se cambiaron de 80 °C y 10 ml a 70 °C. El polímero obtenido se secó al vacío durante 10 horas, dando 59,1 g de un copolímero de etileno/1-hexeno. Los resultados del análisis GPC y las propiedades del polímero se indican en la Tabla 8.

Ejemplo M-31

Polimerización

Una autoclave SUS de 1 l purgada completamente con nitrógeno se cargó con 500 ml de heptano purificado y se pasó etileno a través del autoclave para saturar la fase líquida y la fase de gas con etileno. Además, se añadieron 10 ml de 1-hexeno y 0,375 mmol de triisobutilaluminio en este orden y después se añadieron a la autoclave 35 mg en términos del componente catalizador sólido del componente catalizador prepolimerizado (YP-19). Después, se añadieron 1,7 mg de Chemistat 2500. La temperatura se aumentó hasta 80 °C y la polimerización se realizó a 0,78 MPa durante 90 minutos. El polímero obtenido se secó al vacío durante 10 horas, dando 49,3 g de un copolímero de etileno/1-hexeno. Los resultados del análisis GPC y las propiedades del polímero se indican en la Tabla 8.

Ejemplo M-32

Polimerización

La polimerización se llevó a cabo del mismo modo que en el ejemplo M-31, a excepción de que 1,7 mg de Chemistat 2500 se sustituyeron por 3,3 mg de PLURONIC L71 (fabricado por ADEKA CORPORATION). El polímero obtenido se secó al vacío durante 10 horas, dando 52,6 g de un copolímero de etileno/1-hexeno. Los resultados del análisis GPC y las propiedades del polímero se indican en la Tabla 8.

Ejemplo comparativo M-1

Preparación de componente catalizador sólido (EY-1)

Se sintetizó un componente catalizador sólido (EY-1) del mismo modo que el componente catalizador sólido (Y-2) del Ejemplo M-4, a excepción de que el compuesto de metalloceno (A3) se sustituyó por el compuesto de metalloceno (E1) y la proporción molar de la reacción del compuesto de metalloceno (E1) y el compuesto de metalloceno (B2) fue (E1)/(B2) = 80/20 (proporción molar). Después de 1 hora de reacción no se detectó Zr en el tolueno del sobrenadante. Se obtuvo una muestra de una porción de la pasta en heptano del componente catalizador sólido (EY-1) y se determinaron las concentraciones, de modo que se obtuvo una concentración de Zr de 0,037 mg/l y una concentración de Al de 2,3 mg/ml.

Polimerización

La polimerización se llevó a cabo del mismo modo que en el ejemplo M-1, a excepción de que el componente catalizador sólido (Y-1) se sustituyó por el componente catalizador sólido (EY-1) y el gas etileno se sustituyó por la mezcla de gas de hidrógeno/etileno (concentración de hidrógeno: 0,45 vol %). El polímero obtenido se secó al vacío durante 10 horas, dando 87,4 g de un copolímero de etileno/1-hexeno. Los resultados del análisis GPC y las propiedades del polímero se indican en la Tabla 9.

Los catalizadores de la polimerización de olefinas de acuerdo con la presente invención en comparación con el ejemplo comparativo M-1 se demostró que daban los polímeros de etileno reivindicados en la invención con una elevada productividad. Este resultado fue porque los compuestos de metalloceno (los componentes A) usados en la invención daban polímeros que tenían un peso molecular bajo y un gran número de enlaces vinilo terminales con una actividad catalítica elevada.

Ejemplo comparativo M-2

Preparación de componente catalizador sólido (EY-2)

Se sintetizó un componente catalizador sólido (EY-2) del mismo modo que el componente catalizador sólido (Y-2) del Ejemplo M-4, a excepción de que el compuesto de metalloceno (A3) se sustituyó por el compuesto de metalloceno (E5) y la proporción molar de la reacción del compuesto de metalloceno (E5) y el compuesto de

metaloceno (B2) fue $(E5)/(B2) = 35/65$ (proporción molar). Después de 1 hora de reacción no se detectó Zr en el tolueno del sobrenadante. Se obtuvo una muestra de una porción de La pasta en heptano del componente catalizador sólido (EY-2) y se determinaron las concentraciones, de modo que se obtuvo una concentración de Zr de 0,033 mg/l y una concentración de A1 de 2,1 mg/ml.

Polimerización

La polimerización se llevó a cabo del mismo modo que en el ejemplo M-1, a excepción de que el componente catalizador sólido (Y-1) se sustituyó por el componente catalizador sólido (EY-2) y el gas etileno se sustituyó por la mezcla e gas de hidrógeno/etileno (concentración de hidrógeno: 0,65 vol %). El polímero obtenido se secó al vacío durante 10 horas, dando 47,9 g de un copolímero de etileno/1-hexeno. Los resultados del análisis GPC y las propiedades del polímero se indican en la Tabla 9.

El polímero obtenido en el ejemplo comparativo M-2 no dio sustancialmente ramificaciones de cadena larga y no cumplía el requisito preferido para los polímeros de etileno producidos de acuerdo con los procedimientos de la invención. Este resultado fue porque los compuestos de metaloceno como los usados en el ejemplo comparativo M-2 que tienen grupos sustituyentes en los anillos ciclopentadienilo dieron polímeros que tenían un peso molecular alto y un número pequeño de enlaces de vinilo terminales.

Ejemplo comparativo M-3

Preparación de componente catalizador sólido (EY-3)

Se sintetizó un componente catalizador sólido (EY-3) del mismo modo que el componente catalizador sólido (Y-2) del Ejemplo M-4, a excepción de que el compuesto de metaloceno (A3) se sustituyó por el compuesto de metaloceno (E2) y la proporción molar de la reacción del compuesto de metaloceno (E2) y el compuesto de metaloceno (B2) fue $(E2)/(B2) = 10/90$ (proporción molar). Después de 1 hora de reacción no se detectó Zr en el tolueno del sobrenadante. Se obtuvo una muestra de una porción de La pasta en heptano del componente catalizador sólido (EY-3) y se determinaron las concentraciones, de modo que se obtuvo una concentración de Zr de 0,030 mg/l y una concentración de A1 de 2,4 mg/ml.

Polimerización

La polimerización se llevó a cabo del mismo modo que en el ejemplo M-1, a excepción de que el componente catalizador sólido (Y-1) se sustituyó por el componente catalizador sólido (EY-3). El polímero obtenido se secó al vacío durante 10 horas, dando 77,8 g de un copolímero de etileno/1-hexeno. Los resultados del análisis GPC y las propiedades del polímero se indican en la Tabla 9.

Ejemplo comparativo M-4

Preparación de componente catalizador sólido (EY-4)

Se sintetizó un componente catalizador sólido (EY-4) del mismo modo que el componente catalizador sólido (Y-1) del Ejemplo M-1, a excepción de que el compuesto de metaloceno (A2) se sustituyó por el compuesto de metaloceno (E2) y la proporción molar de la reacción del compuesto de metaloceno (E2) y el compuesto de metaloceno (B1) fue $(E2)/(B1) = 30/70$ (proporción molar). Después de 1 hora de reacción no se detectó Zr en el tolueno del sobrenadante. Se obtuvo una muestra de una porción de La pasta en heptano del componente catalizador sólido (EY-4) y se determinaron las concentraciones, de modo que se obtuvo una concentración de Zr de 0,035 mg/l y una concentración de A1 de 2,0 mg/ml.

Polimerización

La polimerización se llevó a cabo del mismo modo que en el ejemplo M-1, a excepción de que el componente catalizador sólido (Y-1) se sustituyó por el componente catalizador sólido (EY-4). El polímero obtenido se secó al vacío durante 10 horas, dando 91,6 g de un copolímero de etileno/1-hexeno. Los resultados del análisis GPC y las propiedades del polímero se indican en la Tabla 9.

A partir de la comparación de los ejemplos comparativos M-3 y M-4, se demostró que los catalizadores de la polimerización de olefinas de acuerdo con la presente invención daban polímeros de etileno más preferidos (por ejemplo, que tienen las propiedades 1 y 2) que los producidos con los catalizadores usados en los comparativos M-3 y M-4. Este resultado fue porque los compuestos de metaloceno (los componentes A) usados en la invención daban polímeros que tenían un peso molecular más bajo y un número mayor de enlaces de vinilo terminales con mayor actividad catalítica que el compuesto de metaloceno (E2) usado en los ejemplos comparativos M-3 y M-4 que tenían grupos sustituyentes en los anillos ciclopentadienilo.

Preparación de componentes catalizadores prepolimerizados**Preparación de componente catalizador sólido (Y-20)**

Un reactor de 150 l equipado con un agitador se cargó en una atmósfera de nitrógeno con 50 ml de tolueno y se añadió la pasta en tolueno del componente sólido (S) (1.265 g en términos del componente sólido) preparado en el Ejemplo de referencia L-11. Por separado, 5,72 g del compuesto de metaloceno (A2) (14,65 mmol, en términos de átomo de Zr) y 9,00 g del compuesto de metaloceno (B1) (16,52 mmol en términos de átomo de Zr) (proporción molar (A2)/(B1) 47/53) se introdujeron en un reactor de vidrio de 2 l en una atmósfera de nitrógeno. Los compuestos se disolvieron en 2,0 l de tolueno y la solución se inyectó en el reactor anterior. Después de la inyección, la reacción se realizó a una temperatura interna de 20 a 25 °C durante 1 hora. El sobrenadante se eliminó mediante decantación. El componente catalizador sólido obtenido se lavó con hexano dos veces y se añadió hexano hasta un volumen total de 50 l, preparando de este modo una pasta en hexano del componente catalizador sólido (Y-20).

Preparación de componente catalizador prepolimerizado (YP-20)

La pasta de hexano del componente catalizador sólido (Y-20) se enfrió hasta 10,0 °C. Se suministró de forma continua etileno al sistema a presión atmosférica durante varios minutos. Durante el suministro, la temperatura del sistema se mantuvo a 10-15 °C. Después se añadieron 2,7 mol de hidruro de diisobutilaluminio (DIBAL-H) y 84 ml de 1-hexeno. Tras la adición de 1-hexeno, el suministro de etileno se inició a 1,82 kg/hora y la prepolimerización se llevó a cabo a 32 a 37 °C en el sistema. Después de 58 minutos desde el inicio de la prepolimerización se añadieron 43,0 ml de 1-hexeno. Después de pasar 111 minutos se añadieron otros 43,0 ml de 1-hexeno. Tras 153 minutos desde el inicio de la prepolimerización se terminó el suministro de etileno a un suministro total de 3827 g. El sobrenadante se eliminó mediante decantación. El componente catalizador sólido se lavó con hexano tres veces y se añadió hexano hasta un volumen total de 66 l.

Después se inyectó una solución en hexano de Chemistat 2500 (13.1 g) a una temperatura en el sistema de 34 a 36 °C y la temperatura se mantuvo a 34 a 36 °C durante 1 hora para hacer que el Chemistat 2500 se soporte en el componente catalizador prepolimerizado. El sobrenadante se eliminó mediante decantación. El componente catalizador prepolimerizado se lavó con hexano cuatro veces.

Después, 25 ml de la pasta en hexano del componente catalizador prepolimerizado (5269 g en términos del componente catalizador sólido prepolimerizado) se transfirieron a un evaporador de 43 l equipado con un agitador en una atmósfera de nitrógeno. Después de la transferencia, se evacuó el evaporador hasta -65 kPaG en aproximadamente 3,5 horas. Una vez que la presión alcanzó -65 kPaG, la pasta se secó al vacío durante aproximadamente 4,0 horas para eliminar el hexano y los componentes volátiles del componente catalizador prepolimerizado. El evaporador se evacuó adicionalmente hasta -100 kPaG. Una vez que la presión alcanzó -100 kPaG, el componente se secó al vacío durante 6 horas. Por tanto, se obtuvo un componente catalizador prepolimerizado (YP-20), que se polimerizó con 3 g del polímero por 1 g del componente catalizador sólido.

Una porción del componente catalizador prepolimerizado se secó y se analizó según su composición y se halló que contenía 0,50 mg de átomo de Zr por 1g del componente catalizador sólido.

Preparación de componente catalizador sólido (Y-21)

Se sintetizó una pasta en hexano de un componente catalizador sólido (Y-21) del mismo modo que el componente catalizador sólido (Y-20), a excepción de que la proporción molar del compuesto de metaloceno (A2) y el compuesto de metaloceno (B1) se cambió de (A2)/(B1) = 47/53 (proporción molar) a (A2)/(B1) = 42/58 (proporción molar).

Preparación de componente catalizador prepolimerizado (YP-21)

Se obtuvo un componente catalizador prepolimerizado (YP-21) del mismo modo que el componente catalizador prepolimerizado (YP-20), a excepción de que el componente catalizador sólido (Y-20) se sustituyó por el componente catalizador sólido (Y-21). El componente catalizador prepolimerizado se analizó según su composición y se halló que contenía 0,50 mg de átomo de Zr por 1 g del componente catalizador sólido.

Preparación de componente catalizador sólido (Y-22)

Se sintetizó una pasta en hexano de un componente catalizador sólido (Y-22) del mismo modo que el componente catalizador sólido (Y-20), a excepción de que la proporción molar del compuesto de metaloceno (A2) y el compuesto de metaloceno (B1) se cambió de (A2)/(B1) = 47/53 (proporción molar) a (A2)/(B1) = 39/61 (proporción molar).

Preparación de componente catalizador prepolimerizado (YP-22)

Se obtuvo un componente catalizador prepolimerizado (YP-22) del mismo modo que el componente catalizador prepolimerizado (YP-20), a excepción de que el componente catalizador sólido (Y-20) se sustituyó por el

componente catalizador sólido (Y-22). El componente catalizador prepolimerizado se analizó según su composición y se halló que contenía 0,50 mg de átomo de Zr por 1 g del componente catalizador sólido.

Preparación de componente catalizador sólido (Y-23)

Se sintetizó una pasta en hexano de un componente catalizador sólido (Y-23) del mismo modo que el componente catalizador sólido (Y-20), a excepción de que el compuesto de metaloceno (A2) se substituyó por el compuesto de metaloceno (A3) y la proporción molar de la reacción del compuesto de metaloceno (A3) y el compuesto de metaloceno (B1) fue $(A3)/(B1) = 45/55$ (proporción molar).

Preparación de componente catalizador prepolimerizado (YP-23)

Se obtuvo un componente catalizador prepolimerizado (YP-23) del mismo modo que el componente catalizador prepolimerizado (YP-20), a excepción de que el componente catalizador sólido (Y-20) se substituyó por el componente catalizador sólido (Y-23). El componente catalizador prepolimerizado se analizó según su composición y se halló que contenía 0,50 mg de átomo de Zr por 1 g del componente catalizador sólido.

Preparación de componente catalizador sólido (Y-24)

Se sintetizó una pasta en hexano de un componente catalizador sólido (Y-24) del mismo modo que el componente catalizador sólido (Y-23), a excepción de que la proporción molar del compuesto de metaloceno (A3) y el compuesto de metaloceno (B1) se cambió de $(A3)/(B1) = 45/55$ (proporción molar) a $(A3)/(B1) = 40/60$ (proporción molar).

Preparación de componente catalizador prepolimerizado (YP-24)

Se obtuvo un componente catalizador prepolimerizado (YP-24) del mismo modo que el componente catalizador prepolimerizado (YP-20), a excepción de que el componente catalizador sólido (Y-20) se substituyó por el componente catalizador sólido (Y-24). El componente catalizador prepolimerizado se analizó según su composición y se halló que contenía 0,50 mg de átomo de Zr por 1 g del componente catalizador sólido.

Preparación de componente catalizador sólido (Y-25)

Un reactor de 150 l equipado con un agitador se cargó en una atmósfera de nitrógeno con tolueno y la pasta en tolueno del componente sólido (S) (1575 g en términos del componente sólido) preparada en el ejemplo de referencia L-11. El volumen total se ajustó a 33 l. Por separado, 3,58 g del compuesto de metaloceno (A2) (9,18 mmol en términos del átomo de Zr) y 15,83 g del compuesto de metaloceno (B1) (29,06 mmol en términos del átomo de Zr) ($(A-2)/(B-1) = 24/76$) se introdujeron en un reactor de vidrio de 2 l en una atmósfera de nitrógeno. Los compuestos se disolvieron en 2,0 l de tolueno y la solución se inyectó en el reactor anterior. Después de la inyección, la reacción se realizó a una temperatura interna de 73 a 76°C durante 2 horas. El sobrenadante se eliminó mediante decantación. El componente catalizador sólido obtenido se lavó con hexano tres veces y se añadió hexano hasta un volumen total de 25 l, preparando de este modo una pasta en hexano del componente catalizador sólido (Y-25).

Preparación de componente catalizador prepolimerizado (YP-25)

La pasta en hexano del componente catalizador sólido (Y-25) se enfrió hasta 10,8°C. En el reactor se inyectó una solución en hexano de Chemistat 2500 (15,9 g) y se añadieron 1,4 mmol de hidruro de diisobutilaluminio (DIBAL-H). El etileno se suministró de forma continua al sistema a presión atmosférica durante varios minutos. Durante el suministro, la temperatura del sistema se mantuvo a 10-15 °C. Después se añadieron 103 ml de 1-hexeno. Tras la adición de 1-hexeno, el suministro de etileno se inició a 1,5 kg/hora y la prepolimerización se llevó a cabo a 32 a 37 °C en el sistema. Después de 85 minutos desde el inicio de la prepolimerización se añadieron 52 ml de 1-hexeno. Después de pasar 155 minutos se añadieron otros 52 ml de 1-hexeno. Tras 217 minutos desde el inicio de la prepolimerización se terminó el suministro de etileno a un suministro total de 4.643 g. El sobrenadante se eliminó mediante decantación. El componente catalizador sólido se lavó con hexano cuatro veces y se añadió hexano hasta un volumen total de 25 l.

Después se inyectó una solución en hexano de Chemistat 2500 (63,8 g) a una temperatura en el sistema de 34 a 36 °C y la temperatura se mantuvo a 34 a 36 °C durante 2 horas para hacer que el Chemistat 2500 se soporte en el componente catalizador prepolimerizado. El sobrenadante se eliminó mediante decantación. El componente catalizador prepolimerizado se lavó con hexano cuatro veces.

Después, 25 ml de la pasta en hexano del componente catalizador prepolimerizado (6,456 g en términos del componente catalizador sólido prepolimerizado) se transfirieron a un evaporador de 43 l equipado con un agitador en una atmósfera de nitrógeno. Después de la transferencia, se evacuó el evaporador hasta -68 kPaG en aproximadamente 60 minutos. Una vez que la presión alcanzó -68 kPaG, la pasta se secó al vacío durante aproximadamente 4,3 horas para eliminar el hexano y los componentes volátiles del componente catalizador

prepolimerizado. El evaporador se evacuó adicionalmente hasta -100 kPaG. Una vez que la presión alcanzó -100 kPaG, el componente se secó al vacío durante 8 horas. Por tanto, se obtuvo un componente catalizador prepolimerizado (YP-25), que se polimerizó con 3 g del polímero por 1 g del componente catalizador sólido.

Una porción del componente catalizador prepolimerizado se secó y se analizó según su composición y se halló que contenía 0,5 mg de átomo de Zr por 1 g del componente catalizador sólido.

Ejemplos M-33 a M-46

Polimerización

Se produjeron polímeros de etileno en un polimerizador de fase de gas en lecho fluidizado de 1,7 m³ usando los componentes catalizadores prepolimerizados (YP-20 a YP-25).

El componente catalizador prepolimerizado se suministró de forma continua al reactor y la copolimerización se llevó a cabo a una presión total de 2,0 MPa·G, una presión parcial de etileno de 1,2 MPa·A, una velocidad lineal del gas de 0,8 m/s en el reactor y una temperatura de polimerización de 80 °C. La composición en gas se mantuvo constante mediante suministro continuo de nitrógeno, etileno y 1-buteno o 1-hexeno. Las cantidades de suministro del componente catalizador prepolimerizado y el gas se describen en las tablas 10 a 12. El polímero de etileno se retiró de forma continua del polimerizador y se secó en un aparato de secado.

Al polímero de etileno se añadió 0,1% en peso de IRGANOX 1076 (fabricado por Ciba Specialty Chemicals, Inc.) y 0,1 % en peso de IRGAFOS 168 (fabricado por Ciba Specialty Chemicals, Inc.) como estabilizantes térmicos. La mezcla se amasó en fusión en un extrusor de un solo tornillo de 65 mm de diámetro (Placo Co., Ltd.) a una temperatura predeterminada de 180 °C y una rotación del tornillo de 50 rpm y se extruyó en una hebra. La hebra se preparó en pellas con una cuchilla para dar las muestras. Los resultados de la medición de las propiedades de las muestras de los ejemplos 35 a 46 (comonómero: 1-hexeno) se exponen en la Tabla 13 y los resultados del laminado por extrusión se muestran en la tabla 14. Los resultados de la medición de las propiedades de las muestras de los ejemplos 33 y 34 (comonómero: 1-buteno) se exponen en las Tablas 15 y 16 y los resultados del laminado por extrusión se muestran en la tabla 17.

Ejemplo comparativo M-5

Las pellas del copolímero de etileno/4-metil-1-penteno obtenido mediante polimerización en solución, adquirido en Polymer Co., Ltd. (ULTZEX 20100J), se usaron como muestra para la evaluación de las propiedades y el laminado por extrusión. Los resultados se muestran en las tablas 18 y 19.

El ejemplo comparativo M-5 tuvo como resultado un estrechamiento grande y una menor proporción MT/η* que los ejemplos.

Ejemplo comparativo M-6

Preparación del componente catalizador sólido (EY-5)

Un reactor de 114 l equipado con un agitador se cargó en una atmósfera de nitrógeno con la pasta en tolueno del componente sólido (S) (1.000 g en términos del componente sólido). (0,0017 mmol/ml en términos del átomo de Zr) a 78 a 80 °C durante un periodo de 30 minutos. La reacción se realizó a la temperatura durante 2 horas. Se retiró el sobrenadante. El componente catalizador sólido obtenido se lavó con hexano dos veces y se añadió hexano hasta un volumen total de 25 l, preparando de este modo una pasta en hexano del componente catalizador sólido (EY-5).

Preparación del componente catalizador prepolimerizado (EYP-5)

La pasta de hexano del componente catalizador sólido (EY-5) se enfrió hasta 5 °C. Se suministró de forma continua etileno al sistema a presión atmosférica. Durante el suministro, la temperatura del sistema se mantuvo a 10-15 °C. Después se añadieron 1,9 l de una solución en hexano de triisobutilaluminio (40,0 mmol/l en términos del átomo de Al) y 65,3 ml de 1-hexeno, iniciando de este modo la prepolimerización. La temperatura en el sistema se elevó a 35 °C en 1 hora y después se mantuvo a 34-35 °C. Después de 70 minutos desde el inicio de la prepolimerización se añadieron 65,3 ml de 1-hexeno.

Tras 4 horas desde el inicio de la prepolimerización, el sistema se purgó con nitrógeno y se finalizó prepolimerización. Se retiró el sobrenadante. El componente catalizador se lavó con hexano cuatro veces. Por tanto, se obtuvo un componente catalizador prepolimerizado, que se polimerizó con 3 g del polímero por 1 g del componente catalizador sólido. Después la temperatura en el sistema se elevó a 34-35 °C y se añadieron 10 l de una solución en hexano de EMULGEN 108 (polioxietilénlauriléter, fabricado por Kao Corporation) (concentración de EMULGEN 1.0 g/l). El sistema se agitó a la temperatura durante 2 horas y se obtuvo un componente catalizador prepolimerizado (EYP-5) en el que se soportó EMULGEN sobre componente catalizador prepolimerizado.

Polimerización

En un polimerizador de fase de gas en lecho fluidizado continuo se copolimerizó etileno y 1-hexeno a una presión total de 2.0 MPa-G, a una temperatura de polimerización de 70 °C y una velocidad de gas lineal de 0,8 ms. El componente catalizador prepolimerizado (EYP-5) preparado anteriormente se secó y se suministró de forma continua a una velocidad de 25 a 30 g/hora. Durante la polimerización, la composición en gas se mantuvo constante suministrando de forma continua etileno, 1-hexeno, hidrógeno y nitrógeno (composición en gas: 1-hexenoetileno= 1,-1.3 x 10⁻², concentración de etileno= 71,4 %). El rendimiento del polímero de etileno fue de 5,3 kg/hora.

El polímero de etileno obtenido se formuló en muestras del mismo modo que en el Ejemplo M-33. Las muestras se usaron para evaluar las propiedades y el laminado por extrusión. Los resultados se muestran en las tablas 18 y 19.

El ejemplo comparativo M-6 tuvo como resultado un estrechamiento grande y una pequeña proporción MT/η*. El polímero produjo una explosión de suspensión y la viscosidad de cizalladura cero (η₀) no satisfizo la ecuación (Ec-1).

Ejemplo comparativo M-7

Las pellas del copolímero de etileno/1-octeno obtenido mediante polimerización en solución, adquirido en The Dow Chemical Company (AFFINITY PF1140), se usaron como muestra para la evaluación de las propiedades. Los resultados se muestran en la tabla 18.

El ejemplo comparativo M7 tuvo como resultado una pequeña proporción MT/η* y la viscosidad de cizalladura cero (η₀) no satisfizo la ecuación (Ec-1). En base a estos resultados, se supuso que el polímero producía un estrechamiento grande y una explosión de suspensión.

Ejemplo comparativo M-8**Preparación del componente sólido (S2)**

En un reactor de 260 l equipado con un agitador, 10 kg de sílice (SiO₂: tamaño medio de partícula: 12 μm) secada a 250°C durante 10 horas se suspendió en 90,5 l de tolueno en atmósfera de nitrógeno. La suspensión se enfrió hasta 0 a 5 °C. Una solución de metilalumoxano (3,0 mmol/ml en términos de átomo Al) en un volumen de 45,5 l se añadió gota a gota a la suspensión durante un periodo de 30 minutos. Durante la adición gota a gota se mantuvo la temperatura en el sistema a 0 a 5 °C. Después de la adición gota a gota, la reacción se realizó de forma continua a de 0 a 5 °C durante 30 minutos. Después se elevó la temperatura a 95 a 100 °C en aproximadamente 1,5 horas y la reacción se realizó a 95 a 100 °C durante 4 horas. Después, la temperatura se redujo a la ambiente y se retiró el sobrenadante mediante decantación. El componente sólido obtenido de este modo se lavó con tolueno dos veces y se añadió tolueno hasta un volumen total de 129 l, preparando de este modo una pasta en tolueno del componente sólido (S2). Se obtuvo una muestra de una porción del componente sólido y se determinaron las concentraciones, de modo que se obtuvo una concentración de la pasta de 137,5 g/l y una concentración de Al de 1,1 mol/l.

Preparación del componente catalizador sólido (EY-6)

Un reactor de 114 l equipado con un agitador se cargó en una atmósfera de nitrógeno con 21,0 l de tolueno y 15,8 l de la pasta en tolueno del componente sólido (S2) (2.400 g en términos del componente sólido). Por separado, un reactor de 100 l equipado con un agitador se cargó en una atmósfera de nitrógeno con 31,0 l de tolueno. Con agitación, se añadieron 10, l de una solución en tolueno del compuesto de metaloceno (E1) (8,25 mmol/l en términos del átomo de Zr) y después 2,0 l de una solución en tolueno del compuesto de metaloceno (B2) (2,17 mmol/l en términos del átomo de Zr), seguido de mezclado durante varios minutos ((E12)/(B2) = 95/5). La mezcla en solución preparada de este modo se inyectó en el reactor que contenía la pasta en tolueno del componente sólido (S2). Después de la inyección, la reacción se realizó a una temperatura interna de 20 a 25 °C durante 1 hora. El sobrenadante se eliminó mediante decantación. El componente catalizador sólido obtenido de este modo se lavó con hexano tres veces y se añadió hexano hasta un volumen total de 56 l. De este modo se preparó una pasta en hexano del componente catalizador sólido (EY-6).

Preparación del componente catalizador prepolimerizado (EYP-6)

La pasta de hexano del componente catalizador sólido (EY-6) se enfrió hasta 10 °C. Se suministró de forma continua etileno al sistema a presión atmosférica durante varios minutos. Durante el suministro, la temperatura del sistema se mantuvo a 10-15 °C. Después se añadieron 2,8 mol de hidruro de triisobutilaluminio (TIBAL-H) y 157 ml de 1-hexeno. Tras la adición de 1-hexeno, se inició el suministro de etileno a 1,8 kg/hora y se inició la prepolimerización. La temperatura en el sistema se elevó a 24 °C en 40 minutos después del inicio de la prepolimerización y después se mantuvo a 24-26 °C. Después de 70 minutos desde el inicio de la prepolimerización se añadieron 79,0 ml de 1-hexeno. Después de pasar 140 minutos se añadieron otros 79,0 ml de 1-hexeno.

Después de 220 minutos desde el inicio de la prepolimerización se terminó el suministro de etileno. El sistema se purgó con nitrógeno y se terminó la prepolimerización. El sobrenadante se eliminó mediante decantación. El

componente catalizador prepolimerizado se lavó con hexano seis veces y se obtuvo el componente catalizador prepolimerizado (EYP-6) que se polimerizó con 2,87 g del polímero por 1 g del componente catalizador sólido.

- 5 Una porción del componente catalizador prepolimerizado se secó y se analizó según su composición y se halló que contenía 0,72 mg de átomo de Zr por 1 g del componente catalizador sólido.

Polimerización

- 10 Se produjo un polímero de etileno en un reactor de polimerización con mezclado-agitación completa de 290 l usando el componente catalizador prepolimerizado (EYP-6).

- 15 Al tanque de polimerización se suministraron de forma continua hexano a 45 l/hora, el componente catalizador prepolimerizado a 0,32 mmol/hora en términos del átomo de Zr. triisobutilaluminio a 20,0 mmol/hora, etileno a 8,0 kg/hora y 1-hexeno a 700 g/hora. Al mismo tiempo, la pasta polimérica se descargó de forma continua del tanque de polimerización de un modo tal que el volumen del disolvente en el tanque de polimerización fuera constante. La polimerización se llevó a cabo a una presión total de 0.8 MPa-G, una temperatura de polimerización de 80 °C y un tiempo de retención de 2,6 horas. La pasta polimérica descargada de forma continua del tanque de polimerización se introdujo en un tambor de lavado donde se eliminó sustancialmente el tolueno sin reaccionar. El hexano en la pasta polimérica se eliminó con un aparato de separación de disolventes y el residuo se secó para dar un polímero de etileno a 5,6 kg/hora.

El polímero de etileno obtenido se formuló en muestras del mismo modo que en el Ejemplo M-33. Las muestras se usaron para evaluar las propiedades y el laminado por extrusión. Los resultados se muestran en las tablas 18 y 19.

- 25 El ejemplo comparativo M8 tuvo como resultado un peso molecular bajo en la fracción de peso máximo (parte superior del pico M) en la curva de distribución del peso molecular mediante GPC y la resistencia al sellado térmico fue baja en comparación con los ejemplos

Ejemplo comparativo M-9

- 30 Se produjo un copolímero de etileno/hexano del mismo modo que en el ejemplo M-37. El polímero de etileno obtenido se formuló en muestras del mismo modo que en el Ejemplo M-33. Las muestras se usaron para evaluar las propiedades y el laminado por extrusión. Los resultados se muestran en las tablas 18 y 19.

Ejemplo comparativo M-10

- 35 Las pellas del polietileno obtenido mediante polimerización radical a alta presión, adquirido en Polymer Co., Ltd. (MIRASON 11), se usaron como muestra para la evaluación de las propiedades y el laminado por extrusión. Los resultados se muestran en las tablas 18 y 19.

- 40 El ejemplo comparativo M-10 tuvo como resultado una mala resistencia al sellado térmico. El total de las ramificaciones de metilo [A (/1000 C)] y de ramificaciones de etilo [B (/1000 C)], (A + B) fue grande en comparación con los ejemplos.

Ejemplo comparativo M-11

Preparación del componente catalizador sólido (EY-7)

- 50 Un matraz de vidrio de 200 ml purgado con nitrógeno se cargó con 100 ml de tolueno y el contenido se agitó. Además, se añadió la pasta en tolueno del componente sólido (S) (2,0 g en términos del componente sólido). Además, gota a gota se añadieron 32,1 ml de una solución en tolueno de dicloruro de dimetilsililenbisindenil circonio (B1) (0,0015 mmol/ml en términos del átomo de Zr). La reacción se realizó a temperatura ambiente durante 1 hora. El sobrenadante se eliminó mediante decantación. El residuo se lavó con decano dos veces y se suspendió en 100 ml de una pasta de decano (componente catalizador sólido EY-7). Se obtuvo una muestra de una porción de la pasta en decano del componente catalizador sólido (EY-7) y se determinaron las concentraciones, de modo que se obtuvo una concentración de Zr de 0,043 mg/l y una concentración de A1 de 2,49 mg/ml.

Polimerización

- 60 Una autoclave SUS de 1 l purgada completamente con nitrógeno se cargó con 500 ml de heptano purificado y se pasó etileno a través del autoclave para saturar la fase líquida y la fase de gas con etileno. Además, el sistema se purgó con una mezcla en gas de hidrógeno/etileno (concentración de hidrógeno: 0,54 vol %). Después se añadieron 15 ml de 1-hexeno y 0,375 mmol de triisobutilaluminio en este orden y a la autoclave se añadieron 0,5 g del componente catalizador sólido (EY-7). La temperatura se aumentó hasta 80 °C y la polimerización se realizó a 0,78 MPa durante 90 minutos. El polímero obtenido se secó al vacío durante 10 horas, dando 86,7 g de un polímero de etileno.

El polímero de etileno obtenido se formuló en muestras del mismo modo que en el Ejemplo M-1. Las muestras se usaron para evaluar las propiedades. Los resultados se muestran en la tabla 18.

- 5 El ejemplo comparativo M-11 tuvo como resultado una pequeña proporción MT/η^* y la viscosidad de cizalladura cero (η_0) no satisfizo la ecuación (Ec-1). En base a estos resultados, se supuso que el polímero producía un estrechamiento grande y una explosión de suspensión.

10 **Ejemplo comparativo M-12**

Preparación de componente catalizador sólido (EY-8)

- 15 Se sintetizó un componente catalizador sólido (EY-8) del mismo modo que el componente catalizador sólido (EY-6) del Ejemplo comparativo M-8, a excepción de que la proporción molar del compuesto de metalloceno (E1) y el compuesto de metalloceno (B2) se cambió de $(E1)/(B2) = 95/5$ (proporción molar) a $(e1)/(B2) = 85/15$ (proporción molar).

Preparación del componente catalizador prepolimerizado (ECP-8)

- 20 La pasta de hexano del componente catalizador sólido (EY-8) se enfrió hasta 10 °C. Se suministró de forma continua etileno al sistema a presión atmosférica durante varios minutos. Durante el suministro, la temperatura del sistema se mantuvo a 10-15 °C. Después se añadieron 1,6 mol de hidruro de triisobutilaluminio y 80 ml de 1-hexeno. Tras la adición de 1-hexeno, se inició el suministro de etileno a 1,8 kg/hora y se inició la prepolimerización. La temperatura en el sistema alcanzó 24 °C en 25 minutos tras el inicio de la prepolimerización. La temperatura en el sistema se mantuvo a de 24 a 26°C. Después de 35 minutos desde el inicio de la prepolimerización se añadieron 39,0 ml de 1-hexeno. Después de pasar 60 minutos se añadieron otros 39,0 ml de 1-hexeno.

- 30 Tras 85 minutos desde el inicio de la prepolimerización, el suministro de etileno finalizó y el sistema se purgó con nitrógeno para finalizar la prepolimerización. El sobrenadante se eliminó mediante decantación. El componente catalizador prepolimerizado se lavó con hexano cuatro veces. Por tanto, se obtuvo un componente catalizador prepolimerizado (EYP-8), que se polimerizó con 2,93 g del polímero por 1 g del componente catalizador sólido. Una porción del componente catalizador prepolimerizado se secó y se analizó según su composición y se halló que contenía 0,72 mg de átomo de Zr por 1 g del componente catalizador sólido.

35 Polimerización

- Un copolímero de etileno/1-hexeno se produjo del mismo modo que en el ejemplo comparativo M-8, a excepción de que la velocidad de suministro de etileno y la velocidad de suministro de 1-hexeno se cambiaron de 8,0 kg/hora y 700 g/hora a 5,0 kg/hora y 1900 g/hora, respectivamente. Después de que la densidad del polímero alcanzara por debajo de 935 kg/m³, el sobrenadante de la pasta polimérica descargada del tanque de polimerización pasó a ser blanco turbio. Después de 8 horas de que la densidad del polímero alcanzara 920 kg/m³, el polímero ya no estaba separado del disolvente y las propiedades de la pasta pasaron a ser muy malas. Con estos resultados se canceló la operación continua. El copolímero de etileno/1-hexeno obtenido antes de la cancelación de la operación se usó para evaluar las propiedades y el laminado por extrusión. Los resultados se muestran en las tablas 18 y 19.

45

Tabla 4

Ejemplo			M-1	M-2	M-3	M-4
Componente catalizador sólido	Nº		Y-1	Y-1	Y-1	Y-2
	Compuesto de metalloceno	Comp. A	A2	A2	A2	A3
		Comp. B	B1	B1	B1	B1
	Comp. (A)/Comp. (B)	Proporción molar	60/40	60/40	60/40	60/40
Componente catalizador prepolimerizado	Nº		-	-	-	-
Condiciones de polimerización	Polímero		Etileno/hexeno	Etileno/hexeno	Etileno/buteno	Etileno/hexeno
	Cantidad de hidrógeno	Vol%	0	0,1	0	0
Resultados de la polimerización	Cantidad del componente catalizador sólido	g	0,02	0,02	0,04	0,015
	Rendimiento	G	76,25	75,45	68,86	60,22
	Actividad	g/g-cat/h	2540	2510	1150	2680
Resultados del análisis del polímero	MFR	(g/10 min)	16,9	22,1	25,7	13,3
	(η)		1,20	1,08	1,05	1,28
	D		937	938	921	935
	B.D	g/ml	0,332	0,345	0,388	0,378
	GPC	Pm	86200	70100	78300	76000
		Mn	15200	10600	12200	14700
		Pm/Mn	5,7	6,6	6,4	5,2
	GPC [η]	Pm	17800	13600	14800	18100
		Mn	143000	13400	113400	149000
		Pm/Mn	8,0	9,9	7,7	8,2
	Log (η)	g	0,0792	0,0334	0,0212	0,1072
	MT		3,0	2,4	3,2	3,0
	η^+		7883	7483	5244	9483
	η_0		19244	19462	7657	24398
	MT/ η^-		0,00038	0,00032	0,00061	0,00031
	Log M _{GPC-(η)}		5,16	5,13	5,05	5,17
Análisis del pico de GPC	Proporción de la fracción	Comp. A	82,1	80,2	78,4	75,6
		Comp. B	9,9	12,6	15,1	16,0
		3er comp.	8,0	7,2	6,5	8,4
	Log M _{max}		4,34	4,24	4,28	4,36
	M _{max}		0,022	0,021	0,021	0,021
	LogM _{segundo}		5,58	5,54	5,6	5,58
	H _{segundo}		0,0027	0,0023	0,0026	0,0035
	Hmax/segundo		8,3	9,0	8,1	6,0

TABLA 4 (continuación)

Ejemplo			M-5	M-6	M-7
Componente catalizador sólido	Nº		Y-2	Y-2	Y-3
	Compuesto de metaloceno	Comp. A	A3	A3	A4
		Comp. B	B1	B1	B1
	Comp. (A)/Comp. (B)	Proporción molar	60/40	60/40	80/20
Componente catalizador prepolimerizado	Nº		-	-	-
Condiciones de polimerización	Polímero		Etileno/hexeno	Etileno/buteno	Etileno/hexeno
	Cantidad de hidrógeno	Vol%	0,05	0	0
Resultados de la polimerización	Cantidad del componente catalizador sólido	g	0,015	0,0344	0,03
	Rendimiento	g	55,09	41,59	80,02
	Actividad	g/g-cat/h	2450	810	1780
Resultados del análisis del polímero	MFR	(g/10 min)	17,7	24,5	11,4
	(η)		1,16	1,04	1,23
	D		936	921	936
	B.D	g/ml	0,386	0,313	0,342
	GPC	Pm	70800	67400	74600
		Mn	13800	13500	14400
		Pm/Mn	5,1	5,0	5,2
	GPC [η]	Pm	16100	16000	17800
		Mn	112500	1050000	132500
		Pm/Mn	7,0	6,6	7,4
	Log (η)	g	0,0645	0,0170	0,0899
	MT		2,6	2,7	3,8
	η^+		6811	4131	11493
	η^0		16589	6896	37781
	MT/ η^-		0,00038	0,00064	0,00031
Análisis del pico de GPC	Log M _{GPC-(η)}		5,05	5,02	5,12
		Proporción de la fracción			
		Comp. A	81,7	80,7	85,3
		Comp. B	12,5	15,2	9,5
		3er comp.	5,7	4,1	5,2
	Log M _{max}		4,32	4,35	4,34
	M _{max}		0,023	0,022	0,022
	Log M _{segundo}		5,56	5,58	5,52
	H _{segundo}		0,0025	0,0023	0,0026
	H _{max/segundo}		9,2	9,6	8,6

Tabla 5

Ejemplo			M-8	M-9	M-10	M-11
Componente catalizador sólido	Nº		Y-3	Y-4	Y-4	Y-4
	Compuesto de metalloceno	Comp. A	A4	A6	A6	A6
		Comp. B	B1	B1	B1	B1
	Comp. (A)/Comp. (B)	Proporción molar	80/20	70/30	70/30	70/30
Componente catalizador prepolimerizado	Nº		-	-	-	-
Condiciones de polimerización	Polímero					
	Cantidad de hidrógeno	Vol%	0,1	0	0,1	0
Resultados de la polimerización	Cantidad del componente catalizador sólido	g	0,03	0,03	0,03	0,056
	Rendimiento	g	84,69	76,04	80,33	51,57
	Actividad	g/g-cat/h	1880	1690	1780	920
Resultados del análisis del polímero	MFR	(g/10 min)	14,5	9,1	21,7	10,3
	(η)		1,11	1,33	1,09	1,27
	D		938	939	943	921
	B.D	g/ml	0,365	0,388	0,376	0,312
	GPC	Pm	68200	77500	64300	67800
		Mn	11800	19400	14000	17600
		Pm/Mn	5,8	4,0	4,6	3,9
	GPC [η]	Pm	14760	22600	15400	20810
		Mn	106700	112000	82300	106500
		Pm/Mn	7,2	5,0	5,3	5,1
	Log (η)	g	0,0453	0,1239	0,0374	0,1038
	MT		2,8	2,1	1,6	2,0
	η^+		10247	8249	5004	8837
	η_0		29682	12940	8717	14293
	MT/ η^-		0,00027	0,00025	0,00032	0,00023
	Log M _{GPC-(η)}		5,03	5,05	4,92	5,03
Análisis del pico de GPC	Proporción de la fracción	Comp. A	82,6	86,5	87,6	87,3
		Comp. B	10,5	10,0	8,1	8,9
		3er comp.	6,9	3,5	4,3	3,8
	Log M _{max}		4,22	4,5	4,38	4,46
	M _{max}		0,022	0,021	0,021	0,021
	LogM _{segundo}		5,12	5,6	5,52	5,42
	H _{segundo}		0,0029	0,0018	0,0017	0,0021
	Hmax/segundo		7,6	11,9	12,0	10,1

Tabla 5 (continuación)

Ejemplo			M-12	M-13	M-14
Componente catalizador sólido	Nº		Y-5	Y-2	Y-6
	Compuesto de metaloceno	Comp. A	A2	A3	A3
		Comp. B	B1	B1	B2
	Comp. (A)/Comp. (B)	Proporción molar	45/55	60/40	30/70
Componente catalizador prepolimerizado	Nº		-	-	-
Condiciones de polimerización	Polímero		Etileno/buteno	Etileno/buteno	Etileno/hexeno
	Cantidad de hidrógeno	Vol%	0	0	0
Resultados de la polimerización	Cantidad del componente catalizador sólido	g	0,056	0,039	0,045
	Rendimiento	g	46,56	51,85	74,38
Resultados del análisis del polímero	Actividad	g/g-cat/h	550	890	1090
	MFR	(g/10 min)	20,6	9	8,5
	(η)		1,01	1,15	1,35
	D		903	902	935
	B.D	g/ml	-	-	-
	GPC	Pm	52800	64100	102000
		Mn	13900	15500	16700
		Pm/Mn	3,8	4,1	6,1
	GPC [η]	Pm	19000	19800	156000
		Mn	87300	99860	18200
		Pm/Mn	4,6	5,0	8,6
	Log (η)	g	0,0043	0,0607	0,1303
	MT		1,7	3,9	3,1
	η^+		3953	10726	11618
	η^0		6558	24168	29797
	MT/ η^-		0,00043	0,00037	0,00027
	Log $M_{GPC-(\eta)}$		4,94	5,00	5,19
Análisis del pico de GPC	Proporción de la fracción	Comp. A	65,7	64,5	74,7
		Comp. B	31,3	32,0	12,5
		3er comp.	3,0	3,5	12,9
	Log M_{max}		4,32	4,34	-
	M_{max}		0,021	0,020	-
	Log $M_{segundo}$		5,5	5,46	-
	$H_{segundo}$		0,0021	0,0030	-
	$H_{max}/segundo$		10,2	6,7	-

Tabla 6

Ejemplo			M-15	M-16	M-17	M-18
Componente catalizador sólido	Nº		Y-7	Y-8	Y-9	Y-10
	Compuesto de metalloceno	Comp. A	A3	A3	A3	A3
		Comp. B	B3	B4	B5	B6
	Comp. (A)/Comp. (B)	Proporción molar	70/30	60/40	55/45	55/45
Componente catalizador prepolimerizado	Nº		-	-	-	-
Condiciones de polimerización	Polímero		Etileno/hexeno	Etileno/hexeno	Etileno/hexeno	Etileno/hexeno
	Cantidad de hidrógeno	Vol%	0	0	0	0
Resultados de la polimerización	Cantidad del componente catalizador sólido	g	0,030	0,030	0,045	0,030
	Rendimiento	g	121,34	75,51	113,72	116,03
	Actividad	g/g-cat/h	2670	1660	1670	2550
Resultados del análisis del polímero	MFR	(g/10 min)	15,8	7,6	6,6	14,8
	(η)		1,16	1,32	1,38	1,17
	D		939	935	938	916
	B.D	g/ml	-	-	-	-
	GPC	Pm	76100	81000	82000	69300
		Mn	14200	15900	16300	15900
		Pm/Mn	5,3	5,1	5,0	4,4
	GPC [η]	Pm	120800	148900	154300	92900
		Mn	16900	22000	23000	21800
		Pm/Mn	7,1	6,8	6,7	4,3
	Log (η)	g	0,0645	0,1206	0,1399	0,0682
	MT		2,6	4,5	4,8	1,88
	η^+		8400	15000	17000	6061
	η_0		17666	35000	40000	11634
	MT/ η^-		0,00031	0,00030	0,00028	0,00031
	Log M _{GPC-(η)}		5,08	5,17	5,19	4,97
Análisis del pico de GPC	Proporción de la fracción	Comp. A	80,4	78,2	79,5	83,9
		Comp. B	13,8	14,8	14,8	11,8
		3er comp.	5,8	7,0	5,7	4,3
	Log M _{max}		-	-	-	-
	M _{max}		-	-	-	-
	LogM _{segundo}		-	-	-	-
	H _{segundo}		-	-	-	-
	Hmax/segundo		-	-	-	-

Tabla 6 (continuación)

Ejemplo			M-19	M-20	M-21
Componente catalizador sólido	Nº		X-2/X-11	X-3/X-11	Y-11
	Compuesto de metaloceno	Comp. A	A2	A3	A2
		Comp. B	B1	B1	B1
	Comp. (A)/Comp. (B)	Proporción molar	40/60	25/75	44/56
Componente catalizador prepolimerizado	Nº		-	-	YP-11
Condiciones de polimerización	Polímero		Etileno/hexeno	Etileno/hexeno	Etileno/hexeno
	Cantidad de hidrógeno	Vol%	0	0	0
Resultados de la polimerización	Cantidad del componente catalizador sólido	g	0,020	0,020	0,019
	Rendimiento	g	79,67	48,65	64,33
	Actividad	g/g-cat/h	2660	1620	2210
Resultados del análisis del polímero	MFR	(g/10 min)	21,1	7,6	7,6
	(η)		1,07	1,28	1,36
	D		937	933	934
	B.D	g/ml	0,330	0,335	0,405
	GPC	Pm	68300	83500	99800
		Mn	15700	17900	15500
		Pm/Mn	4,4	4,7	6,4
	GPC [η]	Pm	110400	126000	18200
		Mn	20500	22200	158088
		Pm/Mn	5,4	5,7	8,7
	Log (η)	g	0,0294	0,1072	0,1335
	MT		1,8	3,7	3,5
	η^+		4458	11172	16528
	η^0		6875	24115	54569
	MT/ η^-		0,00041	0,00033	0,00021
	Log M _{GPC-(η)}		5,04	5,10	5,20
Análisis del pico de GPC	Proporción de la fracción	Comp. A	83,9	76,1	75,7
		Comp. B	12,5	19,8	17,2
		3er comp.	3,7	4,2	7,1
	Log M _{max}		4,38	4,4	4,34
	M _{max}		0,023	0,022	0,021
	Log M _{segundo}		5,16	5,52	5,6
	H _{segundo}		0,0023	0,0029	0,0030
	H _{max/segundo}		10,0	7,7	7,1

Tabla 7

Ejemplo			M-22	M-23	M-24
Componente catalizador sólido	Nº		Y-12	Y-13	Y-14
	Compuesto de metaloceno	Comp. A	A2	A3	A3
		Comp. B	B1	B1	B1
	Comp. (A)/Comp. (B)	Proporción molar	47/53	37/63	45/55
Componente catalizador prepolimerizado	Nº		YP-12	YP-13	YP-14
Condiciones de polimerización	Polímero		Etileno/hexeno	Etileno/hexeno	Etileno/hexeno
	Cantidad de hidrógeno	Vol%	0	0	0
Resultados de la polimerización	Cantidad del componente catalizador sólido	g	0,022	0,020	0,023
	Rendimiento	g	81,86	59,57	80,28
	Actividad	g/g-cat/h	2450	1990	2320
Resultados del análisis del polímero	MFR	(g/10 min)	11,2	2,48	4,4
	(η)		1,30	1,59	1,58
	D		936	932	935
	B.D	g/ml	0,393	0,408	0,375
	GPC	Pm	100500	119400	108300
		Mn	14700	16600	16500
		Pm/Mn	6,8	7,2	6,6
	GPC [η]	Pm	17900	19400	19100
		Mn	153108	206043	158271
		Pm/Mn	8,6	10,6	8,3
	Log (η)	g	0,1139	0,2014	0,1987
	MT		3,2	5,6	3,6
	η^+		17125	39667	27375
	η^0		55619	283897	124656
	MT/ η^-		0,00019	0,00014	0,00013
	Log M _{GPC-(η)}		5,18	5,31	5,20
Análisis del pico de GPC	Proporción de la fracción	Comp. A	77,3	67,8	71,2
		Comp. B	15,1	23,6	20,7
		3er comp.	7,6	8,5	8,1
	Log M _{max}		4,32	4,36	4,36
	M _{max}		0,021	0,019	0,020
	Log M _{segundo}		5,6	5,58	5,58
	H _{segundo}		0,0028	0,0039	0,0037
	H _{max/segundo}		7,6	4,9	5,3

Tabla 7 (continuación)

Ejemplo			M-25	M-26
Componente catalizador sólido	Nº		Y-15	Y-16
	Compuesto de metalloceno	Comp. A	A3	A3
		Comp. B	B1	B1
	Comp. (A)/Comp. (B)	Proporción molar	49/51	55/45
Componente catalizador prepolimerizado	Nº		YP-15	YP-16
Condiciones de polimerización	Polímero		Etileno/hexeno	Etileno/hexeno
	Cantidad de hidrógeno	Vol%	0	0
Resultados de la polimerización	Cantidad del componente catalizador sólido	g	0,033	0,019
	Rendimiento	g	94,11	63,63
	Actividad	g/g-cat/h	1920	2240
Resultados del análisis del polímero	MFR	(g/10 min)	9,2	14,7
	(η)		1,30	1,23
	D		937	935
	B.D	g/ml	-	-
	GPC	Pm	99700	90100
		Mn	16000	15200
		Pm/Mn	6,2	5,9
	GPC [η]	Pm	1,81	17700
		Mn	13,58	125673
		Pm/Mn	7,5	7,1
	Log (η)	g	0,1139	0,0899
	MT		3,3	3,4
	η^+		14084	9600
	η^0		43845	24693
	MT/ η^-		0,00024	0,00036
	Log M _{GPC-(η)}		5,13	5,10
Análisis del pico de GPC	Proporción de la fracción	Comp. A	75,6	77,9
		Comp. B	16,9	15,2
		3er comp.	7,5	7,0
	Log M _{max}		4,34	4,34
	M _{max}		0,021	0,022
	LogM _{segundo}		5,58	5,6
	H _{segundo}		0,0032	0,0027
	H _{max/segundo}		6,7	8,0

Tabla 8

Ejemplo			M-27	M-28	M-29
Componente catalizador sólido	Nº		Y-17	Y-18	Y-19
	Compuesto de metalloceno	Comp. A	A2	A2	A2
		Comp. B	B1	B1	B1
	Comp. (A)/Comp. (B)	Proporción molar	44/56	42/58	24/76
Componente catalizador prepolimerizado	Nº		YP-17	YP-18	YP-19
Condiciones de polimerización	Polímero		Etileno/hexeno	Etileno/hexeno	Etileno/hexeno
	Cantidad de hidrógeno	Vol%	0	0	0
Resultados de la polimerización	Cantidad del componente catalizador sólido	g	0,020	0,045	0,037
	Rendimiento	g	59,62	102,2	75,86
	Actividad	g/g-cat/h	1990	1500	1370
Resultados del análisis del polímero	MFR	(g/10 min)	11,2	8,6	0,8
	(η)		1,31	1,4	-
	D		935	936	935
	B.D	g/ml	0,390	0,443	0,417
	GPC	Pm	97100	110400	133500
		Mn	15500	16000	20400
		Pm/Mn	6,3	6,9	6,5
Análisis del pico de GPC	Proporción de la fracción	Comp. A	78,7	74,4	60,8
		Comp. B	14,4	16,5	30,2
		3er comp.	6,9	9,2	9,1
	Log M _{max}		4,34	4,34	4,38
	M _{max}		0,022	0,021	0,018
	LogM _{segundo}		5,6	5,58	5,08
	H _{segundo}		0,0028	0,0035	0,0061
	Hmax/segundo		7,87	5,98	2,96

Tabla 8 (continuación)

Ejemplo			M-30	M-31	M-32
Componente catalizador sólido	Nº		Y-11	Y-19	Y-19
	Compuesto de metaloceno	Comp. A	A2	A2	A2
		Comp. B	B1	B1	B1
	Comp. (A)/Comp. (B)	Proporción molar	44/56	24/76	24/76
Componente catalizador prepolimerizado	Nº		YP-11	YP-19	YP-19
Condiciones de polimerización	Polímero		Etileno/hexeno	Etileno/hexeno	Etileno/hexeno
	Cantidad de hidrógeno	Vol%	0	0	0
Resultados de la polimerización	Cantidad del componente catalizador sólido	g	0,030	0,035	0,034
	Rendimiento	g	59,09	49,31	52,64
	Actividad	g/g-cat/h	1330	940	1030
Resultados del análisis del polímero	MFR	(g/10 min)	9,3	9,4	3,5
	(η)		1,35	1,25	1,52
	D		935	934	935
	B.D	g/ml	0,445	0,389	0,404
	GPC	Pm	85200	100400	106800
		Mn	15500	18000	17000
		Pm/Mn	5,5	5,6	6,3
Análisis del pico de GPC	Proporción de la fracción	Comp. A	78,1	76,4	72,8
		Comp. B	17,2	17,8	20,4
		3er comp.	4,7	5,8	6,8
	Log $M_{\max}$		4,36	4,38	4,4
	$M_{\max}$		0,021	0,022	0,020
	Log M_{segundo}		5,54	5,58	5,56
	H_{segundo}		0,0027	0,0031	0,0034
	$H_{\max/\text{segundo}}$		7,93	6,99	5,85

Tabla 9

Ejemplo comparativo			Ej. comp. M-1	Ej. comp. M-2	Ej. comp. M-3	Ej. comp. M-4
Componente catalizador sólido	Nº		EY-1	EY-2	EY-3	EY-4
	Compuesto de metaloceno	Comp. A	E1	E5	E2	E2
		Comp. B	B2	B2	B2	B1
	Comp. (A)/Comp. (B)	Proporción Molar	80/20	35/65	10/90	30/70
Componente catalizador prepolymerizado	Nº		-	-	-	-
Condiciones de polimerización	Polímero		Etileno/hexeno	Etileno/hexeno	Etileno/buteno	Etileno/hexeno
	Cantidad de hidrógeno	vol %	0,45	0,65	0	0
Resultados de la polimerización	Cantidad del componente catalizador sólido	g	0,5	0,06	0,04	0,02
	Rendimiento	g	87,44	47,9	77,81	91,57
	Actividad	g/g-cat/h	120	530	1300	3050
Resultados del análisis del polímero	MFR	(g/10 min)	26,3	12,6	2,52	2,87
	[η]		0,91	1,06	1,67	1,59
	D		949	942	934	935
	B.D	g/ml	0,31	0,323	0,36	0,345
	GPC	Pm	59300	61000	114700	85600
		Mn	6300	5500	18400	18000
		Pm/Mn	9,4	11,1	6,2	4,8
	GPC - [η]	Pm	79300	89000	113273	189000
		Mn		7620	8748	21100
		Pm/Mn	19,5	11,7	12,9	9,0
	Log[η]		-0,040958608	0,025305865	0,222716471	0,201397124
	MT	g	1,8	1,94	4,81	7,01
	η^*		6288,9	14340	40321	32739
	η_0		11057	44290	204947	215895
	MT/ η^*		0,000286	0,000135	0,000119	0,000214
	LogM _{CPC-$\{\eta\}$}		4,8993	4,9494	5,3032	5,2765
Análisis del pico de GPC	Proporción de la fracción	Comp. A	67,3	70,7	70,9	78,4
		Comp. B	26,9	17,4	15,5	14,7
		3er comp..	5,8	11,9	13,6	6,9
	LogM _{max}		3,98	3,98	4,42	4,42
	H _{max}		0,016	0,015	0,019	0,021
	LogM _{segundo}		4,70	4,68	5,56	5,52
	H _{segundo}		0,0062	0,0068	0,0041	0,0031
	H _{max} /H _{segundo}		2,7	2,2	4,7	6,8

Tabla 10

Ejemplo			M-33	M-34
Componente catalizador sólido	Nº		Y-20	Y-20
	Compuesto de metaloceno	Comp. A	A2	A2
		Comp. B	B1	B1
	Comp. (A)/Comp. (B)	Proporción Molar	47/53	47/53
Componente catalizador prepolimerizado	Nº		YP-20	YP-20
Condiciones de polimerización	Cantidad de catalizador	mol/h	0.023	0.023
	Etileno	kg/h	5.5	5.5
	1-Buteno	g/h	450	500
	Temperatura de polimerización	°C	80	80
	Presión de polimerización	MPa-G	2.0	2.0
	Presión parcial de etileno	MPa-A	1.2	1.2
	Tiempo de retención	h	10.1	9.5
	Fase de gas: proporción hidrógeno/etileno	m.r. (x 10 ⁻⁴)	8.45	15.7
	Fase de gas: proporción 1-buteno/etileno	m. r.	0.0314	0.0334
Rendimiento polimérico		kg/h	2.4	2.5

[Tabla 11]

Ejemplo			M-35	M-36	M-37	M-38	M-39	M-40
Componente catalizador sólido	Nº		Y-23	Y-20	Y-20	Y-21	Y-21	Y-21
	Compuesto de metaloceno	Comp. A	A3	A2	A2	A2	A2	A2
		Comp. B	B1	B1	B1	B1	B1	B1
	Comp. (A)/Comp. (B)	Proporción Molar	45/55	47/53	47/53	42/58	42/58	42/58
Componente catalizador prepolimerizado	Nº		YP-23	YP-20	YP-20	YP-21	YP-21	YP-21
Condiciones de polimerización	Cantidad de catalizador	mol/h	0,038	0,018	0,018	0,014	0,019	0,019
	Etileno	kg/h	6,3	5,7	6,0	5,1	5,6	5,5
	1-Hexeno	q/h	500	350	400	240	560	520
	Temperatura de polimerización	°C	80	80	80	80	70	70
	Presión de polimerización	MPa-G	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
	Presión parcial de etileno	Mpa-A	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
	Tiempo de retención	h	6,9	9,6	9,6	11,4	9,7	10,6
	Fase de gas: proporción hidrógeno/etileno	m,r, (x 10 ⁻⁴)	12	9,1	9,6	11,3	7,0	6,3
	Fase de gas: proporción 1-hexeno/etileno	m,r,	0,0080	0,0077	0,0074	0,0076	0,0100	0,0100
Rendimiento polimérico		kg/h	3,5	2,5	2,5	2,1	2,5	2,3

[Tabla 12]

Ejemplo			M-41	M-42	M-43	M-44	M-45	M-46
Componente catalizador sólido	Nº		Y-23	Y-24	Y-24	Y-22	Y-22	Y-25
	Compuesto de metaloceno	Comp. A	A3	A3	A3	A2	A2	A2
		Comp. B	B1	B1	B1	B1	B1	B1
	Comp. (A)/Comp. (B)	Proporción Molar	45/55	40/60	40/60	39/61	39/61	24/76
Componente catalizador prepolimerizado	Nº		YP-23	YP-24	YP-24	YP-22	YP-22	YP-25
Condiciones de polimerización	Cantidad de catalizador	mol/h	0,045	0,031	0,027	0,025	0,023	0.039
	Etileno	kg/h	6,6	5,7	5,7	5,7	5,7	7
	1-Hexeno	g/h	500	0,41	0,41	0,41	0,38	0.64
	Temperatura de polimerización	°C	80	80	80	80	80	80
	Presión de polimerización	MPa·G	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2.0
	Presión parcial de etileno	MPa·A	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1.2
	Tiempo de retención	h	6,0	6,5	6,9	6,9	7,0	4.5
	Fase de gas: proporción hidrógeno/etileno	m.r. ($\times 10^{-4}$)	13,2	12,4	16,1	12,2	16,3	15.5
	Fase de gas: proporción 1-hexeno/etileno	m.r.	0,0073	0,0082	0,0079	0,0081	0,0080	0.0077
Rendimiento polimérico		kg/h	4.0	3,7	3,5	3,5	3,4	5,3

[Tabla 13]

Ejemplo		M-33	M-34	M-3	M-6	M-11	M-12	M-13
Comonomero		1-Buteno	1-Buteno	1-Buteno	1-Buteno	1-Buteno	1-Buteno	1-Buteno
MFR	g/10 min	11,5	22,3	25,7	24,5	10,3	20,6	9,0
D	kg/m ³	919	920	921	921	921	903	902
[η]	dl/g	1,32	1,11	1,05	1,04	1,27	1,01	1,15
MT	g	2,86	2,05	2,60	2,14	1,59	1,35	3,22
η^*	P	11449	5800	5244	4131	8837	3953	10726
MT/ $\eta^* \times 10^4$	g/P	2,50	3,54	4,96	5,17	1,80	3,41	3,00
$M_{\text{Me+EI}}/M_{\text{all}}$	-	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
η_0	P	28462	10384	7657	6896	14293	6558	24168
GPC	Mn j	19500	16400	14800	16000	20810	19000	19800
	Pm	187000	144440	113400	105000	106500	87300	99860
	Mz	1980000	1820000	1190000	1100000	918000	693000	580000
	Pm/Mn	9,59	8,81	7,66	6,56	5,12	4,59	5,04
*1	Mz/Pm	10,59	12,60	10,49	10,48	8,62	7,94	5,81
		378000	157100	69000	53100	55700	28400	44800
*2		840	350	150	120	120	60	100
M en parte superior del pico		$1,0 \times 10^{4,38}$	$1,0 \times 10^{4,34}$	$1,0 \times 10^{4,26}$	$1,0 \times 10^{4,32}$	$1,0 \times 10^{4,34}$	$1,0 \times 10^{4,30}$	$1,0 \times 10^{4,32}$
*1: $4,5 \times 10^{-13} \times Pm^{3,4}$								
*2: $0,01 \times 10^{-13} \times Pm^{3,4}$								

Tabla 14

Ejemplo			M-33	M-34
Estrechamiento	Velocidad de suspensión 50 m/min	mm	45	43
	Velocidad de suspensión 80 m/min	mm		42
	Velocidad de suspensión 120 m/min	mm		
	Velocidad de suspensión 200 m/min	mm		
Explosión de suspensión		m/min	No se produjo	No se produjo
Velocidad de suspensión con rotura		m/min	70	80
Presión de la resina		MPa	8,3	5,1
Resistencia al sellado térmico	100°C	Anchura N/15 mm		
	110°C	Anchura N/15 mm		0,3
	120°C	Anchura N/15 mm		2,7
	130°C	Anchura N/15 mm		30,3
	140°C	Anchura N/15 mm		31,7
	150°C	Anchura N/15 mm		32,5
	160°C	Anchura N/15 mm		33,2

Tabla15

Ejemplo		M-35	M-36	M-37	M-38	M-39	M-40	M-41
Comonomero		1-Hexeno	1-hexeno	1-hexeno	1-hexeno	1-hexeno	1-hexeno	1-hexeno
MFR	g/10 min	24,1	10,2	23,0	11,2	17,7	19,7	19,5
D	kg/m ³	919	919	918	920	908	904	920
[η]	dl/g	1,06	1,26	1,09	1,24	1,08	1,05	1,09
MT	g	1,30	3,11	1,64	2,78	1,61	1,41	2,28
η*	P	4100	9500	4100	9300	5000	4500	6500
MT/η* × 10 ⁴	g/P	3,18	3,26	3,97	2,98	3,25	3,14	3,52
Total de ramificaciones Me y ramificaciones Et (A + B)		Ramificaciones/1000 C						
η0	P	6370	19900	6300	20500	7630	6560	11600
GPC	Mn	19800	19700	18300	18400	19300	18900	18000
	Pm	118000	146000	117000	148000	100000	94100	120000
	Mz	1230000	1190000	1120000	1330000	79100	596000	1405000
	Pm/Mn	5,98	7,41	6,38	8,08	5,19	4,98	6,67
	Mz/Pm	10,42	8,11	9,61	8,98	7,88	6,33	11,71
*2		79000	162900	76700	170600	45000	36600	83600
*3		180	360	170	380	100	80	190
M en parte superior del pico		1,0x10 ^{4,36}	1,0x10 ^{4,38}	1,0x10 ^{4,34}	1,0x10 ^{4,38}	1,0x10 ^{4,34}	1,0x10 ^{4,34}	1,0x10 ^{4,38}
*1: Por debajo del límite inferior de detección (0,02/1000 C)								
*2: 9.5 × 10 ⁻¹³ × Pm								
*3: 0.01 × 10 ⁻¹³ × Pm ⁴								

Tabla16

Ejemplo		M-42	M-43	M-44	M-45	M-46	M-4	M-5
Comonómero		1-Hexeno	1-Hexeno	1-Hexeno	1-Hexeno	1-Hexeno	1-Hexeno	1-Hexeno
MFR		4,3	8,9	5,7	8,4	2,3	13,3	17,7
D		g/10 min						
		kg/m ³	918	917	919	917	935	936
[η]		dl/g	1,18	1,28	1,21	1,46	1,28	1,16
MT		g	6,18	7,49	6,26	9,30	2,41	2,10
η*		P	13000	19000	12000	43000	9500	6800
MT/η* × 10 ⁴		g/P	4,59	3,88	5,21	2,15	2,55	3,09
Total de ramificaciones Me y ramificaciones Et (A + B)		Ramificaciones/1000 C	0,5	0,4	0,5	0,5	0,3	0,4
η ⁰		P	98600	62500	32000	294000	24400	16600
GPC	Mn		21600	20200	18875	20260	18100	16100
	Pm		163000	133000	144199	181919	149000	112500
	Mz		1230000	963000	1130000	1323547	1530000	1070000
	Pm/Mn		7,52	6,88	7,64	8,98	8,23	6,99
	Mz/Pm		7,55	7,22	8,59	7,28	10,27	9,51
*2			236900	118700	156200	344200	174600	67200
*3			530	260	350	760	390	150
M en parte superior del pico			1,0x10 ^{7,38}	1,0x10 ^{7,36}	1,0x10 ^{7,36}	1,0x10 ^{7,36}	1,0x10 ^{7,36}	1,0x10 ^{7,30}
*1: Por debajo del límite inferior de detección (0,02/1000 C)								
*2: 4.5 × 10 ⁻¹³ × Pm ^{3,4}								
*3: 0.01 × 10 ⁻¹³ × Pm ^{3,4}								

Tabla 17

Ejemplo			M-35	M-36	M-37	M-38	M-39	M-40	M-41	M-43	M-45
Estrechamiento	Velocidad de suspensión 50 m/min	mm		46		49			46	47	50
	Velocidad de suspensión 80 m/min	mm	51		49		66	71	43		
	Velocidad de suspensión 120 m/min	mm	47		44		62	66			
	Velocidad de suspensión 200 m/min	mm					58	62			
Explosión de suspensión		m/min	No se produjo	No se produjo	No se produjo	No se produjo	No se produjo	No se produjo	No se produjo	No se produjo	No se produjo
Velocidad de suspensión con rotura		m/min	190	60	110	60	200	210	70	50	50
Presión de la resina		MPa	4,6	8,2	4,8	7,7	5,5	4,9	5,3		
Resistencia al sellado térmico	100°C	Anchura N/15 mm				0,2	26,7	39,1			
	110°C	Anchura N/15 mm	0,5	1,0	0,9	3,6	45,7	46,9			
	120°C	Anchura N/15 mm	31,0	34,3	35,0	39,0	50,4	51,4			
	130°C	Anchura N/15 mm	49,4	43,8	49,8	52,7	52,7	53,2			
	140°C	Anchura N/15 mm	47,8	44,7	49,1	57,1	55,3	55,3			
	150°C	Anchura N/15 mm	47,0	46,3	50,4	58,0	56,0	55,7			
	160°C	Anchura N/15 mm	47,7	46,7	51,3						
*4: No mensurable por la pesada explosión de suspensión.											

Tabla 18

Comonomero		Ej. comp., M-5	Ej., comp., M-6	Ej., comp., M-7	Ej., comp., M-8	Ej., comp., M-9	Ej., comp., M-10	Ej., comp., M-11	Ej., comp., M-12
		4-metil-1-penteno	1-Hexeno	1-octeno	1-hexeno	1-hexeno	-	1-hexeno	1-hexeno
MFR		8,7	13,3	1,7	32,0	23,0	7,1	7,1	11,5
D		918	913	899	941	918	918	931	920
[η]		1,35	1,00	1,53	0,98	1,09	1,14	1,18	1,09
MT		0,23	1,00	1,96	1,00	1,64	3,60	1,60	2,52
η*		8280	7400	44700	2500	4100	13200	20800	11200
MT/η* × 10 ⁴		0,28	1,35	0,44	4,02	3,97	2,73	0,77	2,25
M _{Me+Et} /M _{all}		0,00	0,00	0,00	0,16	0,03	-	-	-
Total de ramificaciones Me y ramificaciones Et		*3	*3	*3	0,7	-	9,4	*1	0,4
η ₀		8620	10700	68200	3240	6300	19600	46000	24300
GPC	Mn	19000	7600	28700	13200	18300	16000	9000	11300
	Pm	64000	64000	85300	117000	117000	470000	91500	141000
	Mz	146000	280000	164000	1190000	1120000	3700000	652000	1250000
	Pm/Mn	3,37	8,42	2,97	8,87	6,38	29,38	10,17	12,48
	Mz/Pm	2,28	4,38	1,92	10,18	9,61	7,87	7,13	8,87
*1		9900	9900	26200	76700	76700	8676500	33300	144700
*2		20	20	60	170	170	19300	70	320
M en parte superior del pico		1,0x10 ^{4,50}	1,0x10 ^{4,38}	1,0x10 ^{4,74}	1,0x10 ^{4,26}	1,0x10 ^{4,34}	1,0x10 ^{4,36}	1,0x10 ^{4,36}	1,0x10 ^{4,14}

*1: $4,5 \times 10^{-13} \times Pm^{3,4}$
 *2: $0,01 \times 10^{-13} \times Pm^{3,4}$
 *3: Por debajo del límite inferior de detección (0,02/1000 C)

Tabla 19

			Ej., Comp., M-5	Ej., Comp., M-6	Ej., Comp., M-8	Ej., Comp., M-9	Ej., Comp., M-10	Ej., Comp., M-12
Estrechamiento	Velocidad de suspensión 50 m/min	mm						
	Velocidad de suspensión 80 m/min	mm	185	106	68	49	40	54
	Velocidad de suspensión 120 m/min	mm	*4	*4	59	44		
	Velocidad de suspensión 200 m/min	mm	*4	*4	53			
Explosión de suspensión		m/min	30	50	No se produjo	No se produjo	No se produjo	No se produjo
Velocidad de suspensión con rotura		m/min	>350	240	210	110	110	100
Presión de la resina		MPa	10,8	5,1	2,0	4,8	5,9	3,4
Resistencia al sellado térmico	100°C	Anchura N/15 mm						
	110°C	Anchura N/15 mm				0,9		
	120°C	Anchura N/15 mm	20,8	36,8	0,9	35,0	30,8	43,5
	130°C	Anchura N/15 mm	47,5	46,2	11,1	49,8	32,8	44,8
	140°C	Anchura N/15 mm	48,9	48,8	29,5	49,1	34,7	44,1
	150°C	Anchura N/15 mm	49,5	49,7	38,0	50,4	33,6	44,6
	160°C	Anchura N/15 mm	50,5	49,9	40,8	51,3	34,8	43,8
*4: No mensurable por la pesada explosión de suspensión.								

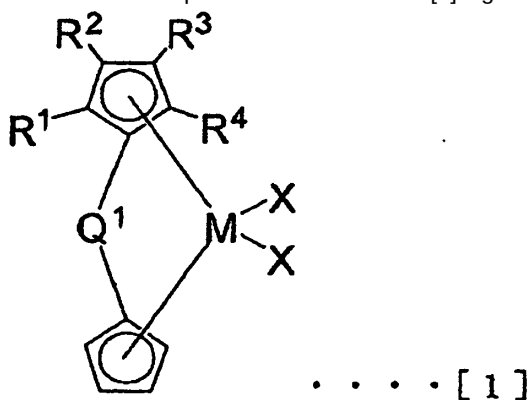
5 APLICABILIDAD INDUSTRIAL

Los catalizadores de la polimerización (b) que contienen el compuesto de metalloceno en puentes de fórmula [1] y el compuesto de metalloceno en puentes de fórmula [14] pueden catalizar la polimerización de olefinas para proporcionar polímeros de etileno que tienen una excelente procesabilidad del conformado y un gran número de ramificaciones de cadena larga. De acuerdo con los procedimientos de polimerización que usan los catalizadores, dichos polímeros de etileno se producen de forma eficiente.

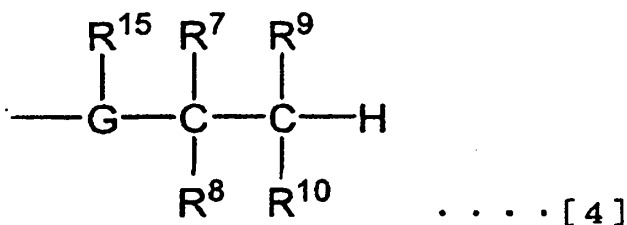
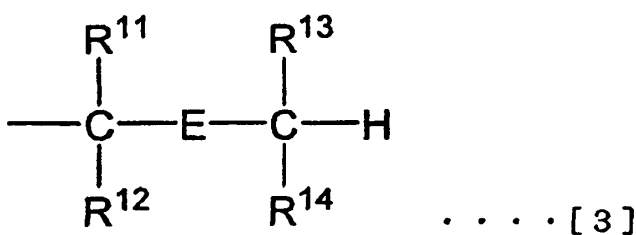
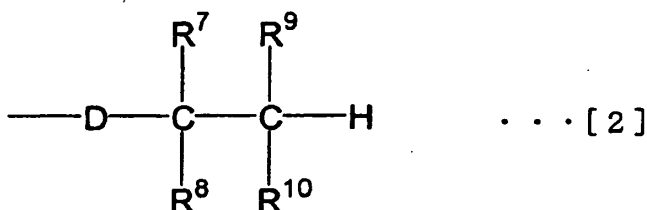
Los polímeros de etileno de acuerdo con la presente invención tienen una tensión en fusión suficientemente alta en comparación con los polímeros de etileno convencionales producidos con catalizadores de Ziegler-Natta o catalizadores de metalloceno, y pueden dar artículos conformados con una resistencia mecánica excelente. Los polímeros de etileno de la invención se usan adecuadamente para fabricar artículos conformados de plástico que tienen suficiente resistencia mecánica y calidad de uniforme. Los polímeros de etileno de la invención tienen una resistencia al sellado térmico adecuada y se usan adecuadamente para producir artículos conformados de plástico que tienen propiedades de fácil apertura y calidad de uniforme.

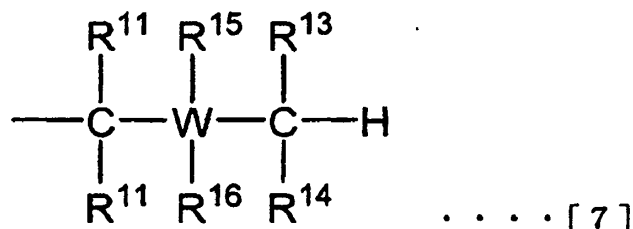
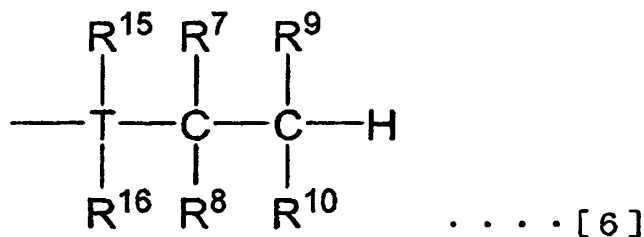
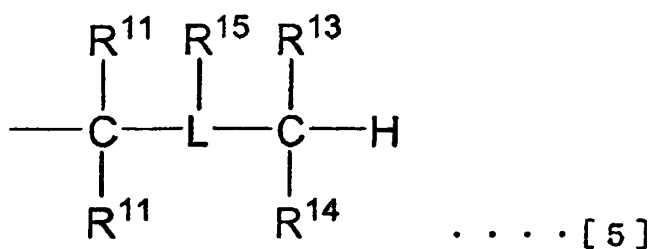
REIVINDICACIONES

1. Un catalizador de la polimerización de olefinas (b) que comprende los siguientes componentes (A), (B) y (C):
Componente (A): un compuesto de metaloceno en puentes de la Fórmula [1] siguiente:



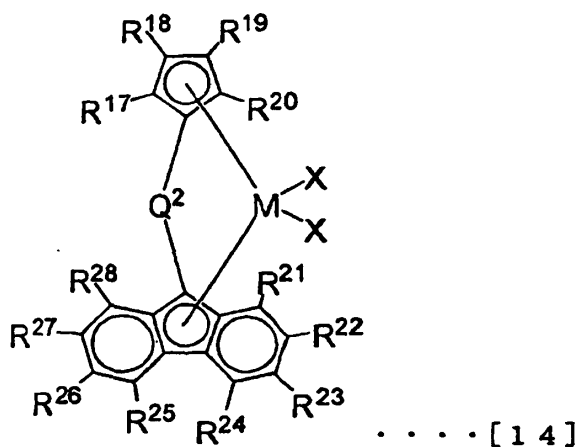
en la que R^1 , R^2 , R^3 y R^4 se seleccionan de un átomo de hidrógeno, grupos de hidrocarburo, grupos que contienen silicio, grupos que contienen heteroátomos y grupos que contienen halógeno y son iguales o diferentes entre sí; R^1 , R^2 , R^3 y R^4 no son todos átomos de hidrógeno y al menos uno de estos grupos es un grupo etilo o un grupo representado por cualquiera de las fórmulas [2] a [7] siguientes; los grupos sustituyentes adyacentes entre R^1 a R^4 pueden estar unidos para formar un anillo alifático; Q^1 se selecciona de grupos de hidrocarburo C1-20, grupos que contienen halógeno; grupos que contienen silicio, grupos que contienen germanio y grupos que contienen estaño; X de forma independiente cada vez es un grupo seleccionado de un átomo de hidrógeno, átomos de halógeno, grupos hidrocarburo, grupos que contiene halógeno, grupos que contienen silicio, grupos que contienen oxígeno, grupos que contienen azufre, grupos que contienen nitrógeno y grupos que contienen fósforo; y M es un átomo de titanio, un átomo de circonio o un átomo de hafnio;





en la que de R^7 a R^{16} se seleccionan de un átomo de hidrógeno, grupos hidrocarburos, grupos que contienen silicio, grupos que contienen heteroátomos y grupos que contienen halógeno y son iguales o diferentes entre sí, pero no son grupos arilo; D y E son cada uno un grupo divalente; G y L son cada uno un heteroátomo trivalente; y T y W son cada uno un heteroátomo tetravalente o un átomo de carbono.

Componente (B): un compuesto de metalloceno en puentes representado por la Fórmula [14] siguiente:



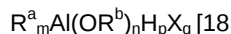
en la que R^{17} a R^{20} , y R^{21} a R^{28} se seleccionan de un átomo de hidrógeno, grupos de hidrocarburo, grupos que contienen halógeno, grupos que contienen oxígeno, grupos que contienen nitrógeno, grupos que contienen boro, grupos que contienen azufre, grupos que contienen fósforo, grupos que contienen silicio, grupos que contienen germanio y grupos que contienen estaño, y son iguales o diferentes entre sí; los grupos sustituyentes adyacentes entre estos grupos pueden estar unidos para formar un anillo; Q^2 se selecciona de grupos hidrocarburo C1-20, grupos que contienen halógeno, grupos que contienen silicio, grupos que contienen germanio y grupos que contienen estaño; M se selecciona de un átomo de titanio, un átomo de circonio y un átomo de hafnio; y X es, cada vez y de forma independiente, un grupo seleccionado de un átomo de hidrógeno, átomos de halógeno, grupos hidrocarburo, grupos que contienen halógeno, grupos que contienen silicio, grupos que contienen oxígeno, grupos que contienen azufre, grupos que contienen nitrógeno y grupos que contienen fósforo;

Componente (C): al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en:

(c-1) compuestos organometálicos representados por las fórmulas [18], [19] y [20] siguientes;

(c-2) oxicompuestos de organoaluminio; y

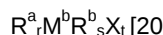
(c-4) compuestos que reaccionan con los componentes (A) y (B) para formar un par de iones;



en la que R^a y R^b son cada uno un grupo hidrocarburo C1-15 y son iguales o diferentes entre sí; X es un átomo de halógeno; $0 < m \leq 3$, $0 \leq n < 3$, $0 \leq p < 3$, $0 \leq q < 3$ y $m + n + p + q = 3$;



en la que M^a es Li, Na o K; y R^a es un grupo hidrocarburo C1-15;



en la que R^a y R^b son cada uno un grupo hidrocarburo C1-15 y son iguales o diferentes entre sí; M^b se selecciona de Mg, Zn y Cd; X es un átomo de halógeno; $0 < r \leq 2$, $0 \leq s \leq 1$, $0 \leq t \leq 1$ y $r + s + t = 2$.

2. El catalizador de la polimerización de olefinas (b) de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende:

(i) un componente catalizador sólido (K1) que comprende un vehículo sólido (S), el componente (C) y el componente (A) y un componente catalizador sólido (K2) que comprende un vehículo sólido (S), el componente (C) y el componente (B), o

(ii) un componente catalizador sólido (K3) que comprende un vehículo sólido (S), el componente (A), el componente (B) y el componente (C).

3. El catalizador de la polimerización de olefinas (b) de la reivindicación 1, o 2, en el que el la fórmula [1] al menos uno de R^1 , R^2 , R^3 and R^4 es un grupo hidrocarburo.

4. El catalizador de la polimerización de olefinas (b) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde el componente (C) es un oxicompuesto de organoaluminio (c-2).

5. El catalizador de la polimerización de olefinas (b) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, donde el vehículo sólido (S) es un óxido poroso.

6. Un procedimiento para producir polímeros de olefina que comprende polimerizar uno o más monómeros seleccionados de etileno y olefinas C3-20 en presencia del catalizador de la polimerización de olefinas descrito en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde al menos uno de los monómeros es etileno o propileno.

7. El procedimiento para producir polímeros de olefina de acuerdo con la reivindicación 6, donde los polímeros de olefina son polímeros etileno y la polimerización es homopolimerizar etileno o copolimerizar etileno y una olefina C3-20.

8. Un polímero de etileno (ii) que se obtiene homopolimerizando etileno o polimerizando etileno y una olefina de C4-20 en presencia del catalizador de la polimerización de olefinas descrito en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 y que satisface los siguientes requisitos [1] a [6] al mismo tiempo:

[1] el caudal de fusión (MFR) medido a 190 °C con una carga de 2,16 kg está en el intervalo de 0,1 a 100 g/10 minutos;

[2] la densidad (d) está en el intervalo de 875 a 970 kg/m³;

[3] la proporción $[MT/\eta^* \text{ (g/P)}]$ está en el intervalo de $2,50 \times 10^{-4}$ a $9,00 \times 10^{-4}$ en la que $[MT \text{ (g)}]$ es la tensión de fusión a 190°C y $[\eta^* \text{ (P)}]$ es la viscosidad de cizalladura a 200°C y una velocidad angular de 1,0 rad/s;

[4] por 1000 átomos de carbono, el total de ramificaciones de metilo $[A \text{ (/1000 C)}]$ y de ramificaciones de etilo $[B \text{ (/1000 C)}]$, $[(A + B) \text{ (/1000 C)}]$, no es superior a 1,8 de acuerdo con la RMN de ¹³C;

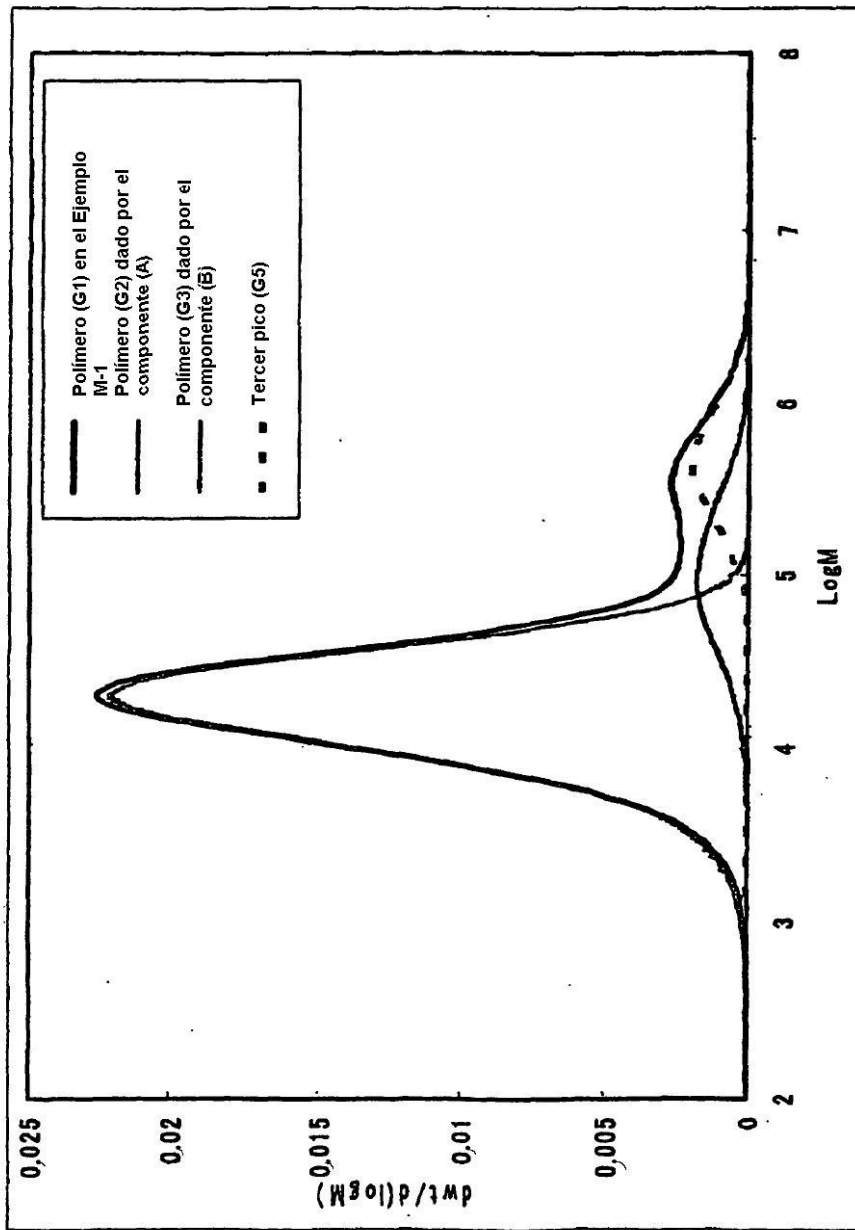
[5] la viscosidad de cizalladura cero a 200°C $[\eta_0 \text{ (P)}]$ y el peso molecular promedio en peso (Pm) medido mediante viscosimetría GPC (GPC-VISCO) satisfacen la ecuación (Ec-1) siguiente:

$$0,01 \times 10^{-13} \times Pm^{3.4} \leq \eta_0 \leq 4,50 \times 10^{-13} \times Pm^{3.4} \quad \text{--- (Ec-1)}$$

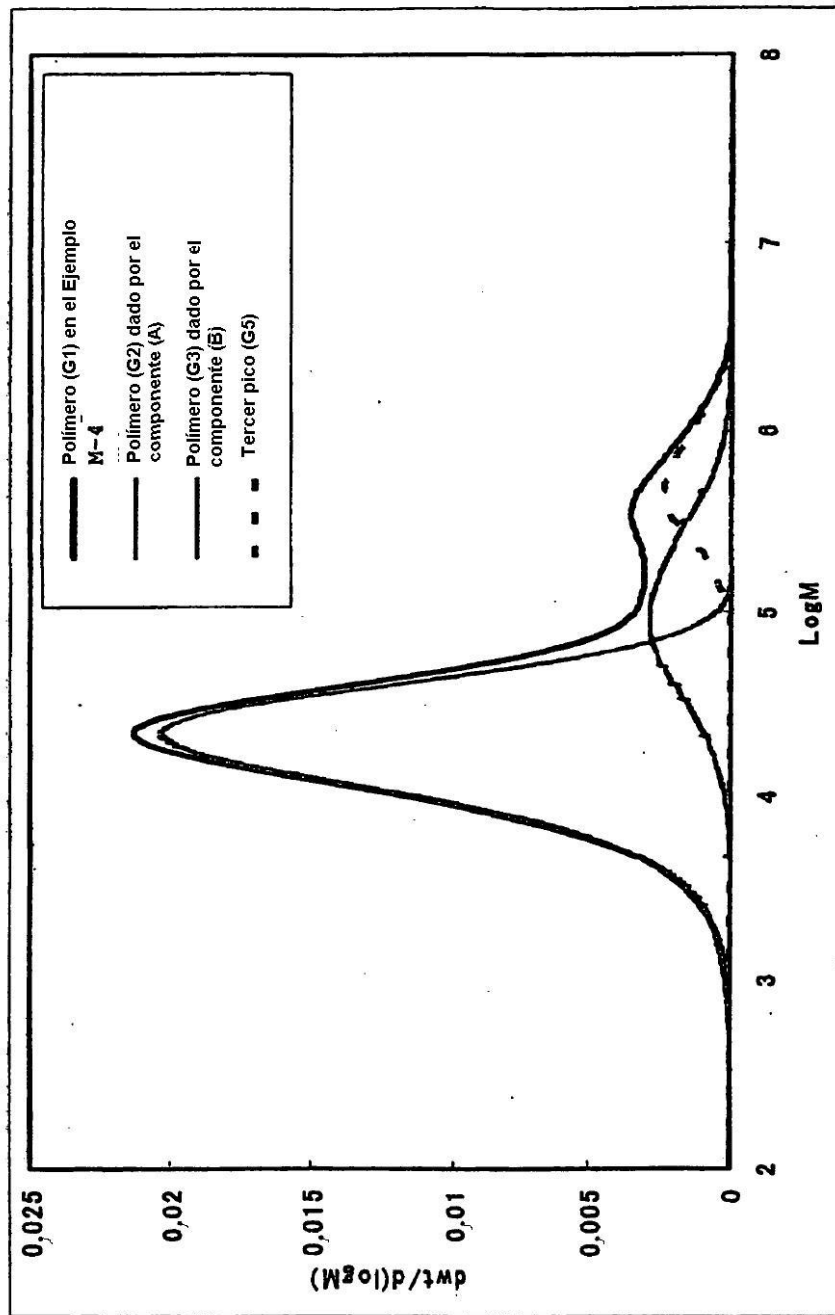
[6] una curva de distribución del peso molecular obtenido mediante GPC muestra un peso molecular en una fracción del peso máxima (máximo superior M) en el intervalo de $1,0 \times 10^{4,30}$ a $1,0 \times 10^{4,50}$.

9. Un artículo conformado obtenido del polímero de etileno descrito en la reivindicación 8.
10. El artículo conformado de acuerdo con la reivindicación 9, que es una película.

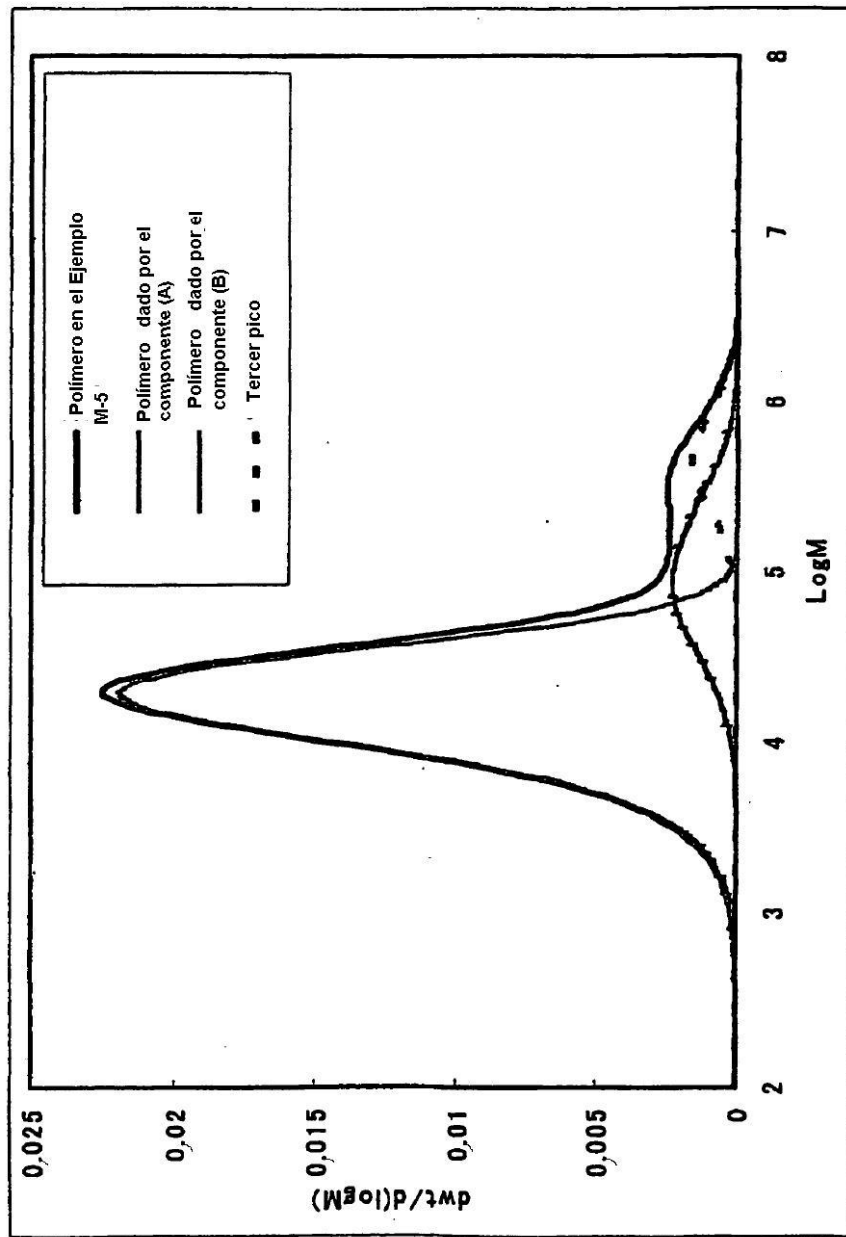
[Fig. 1]



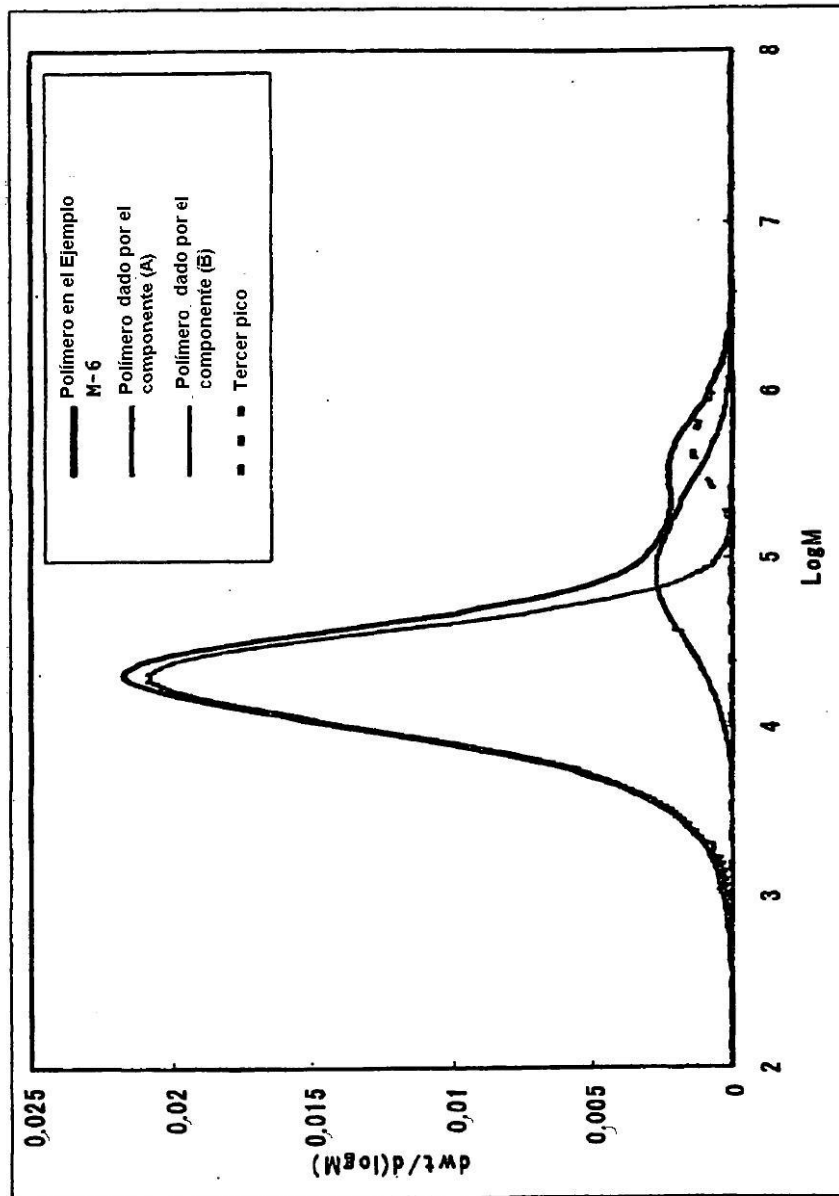
[Fig. 2]



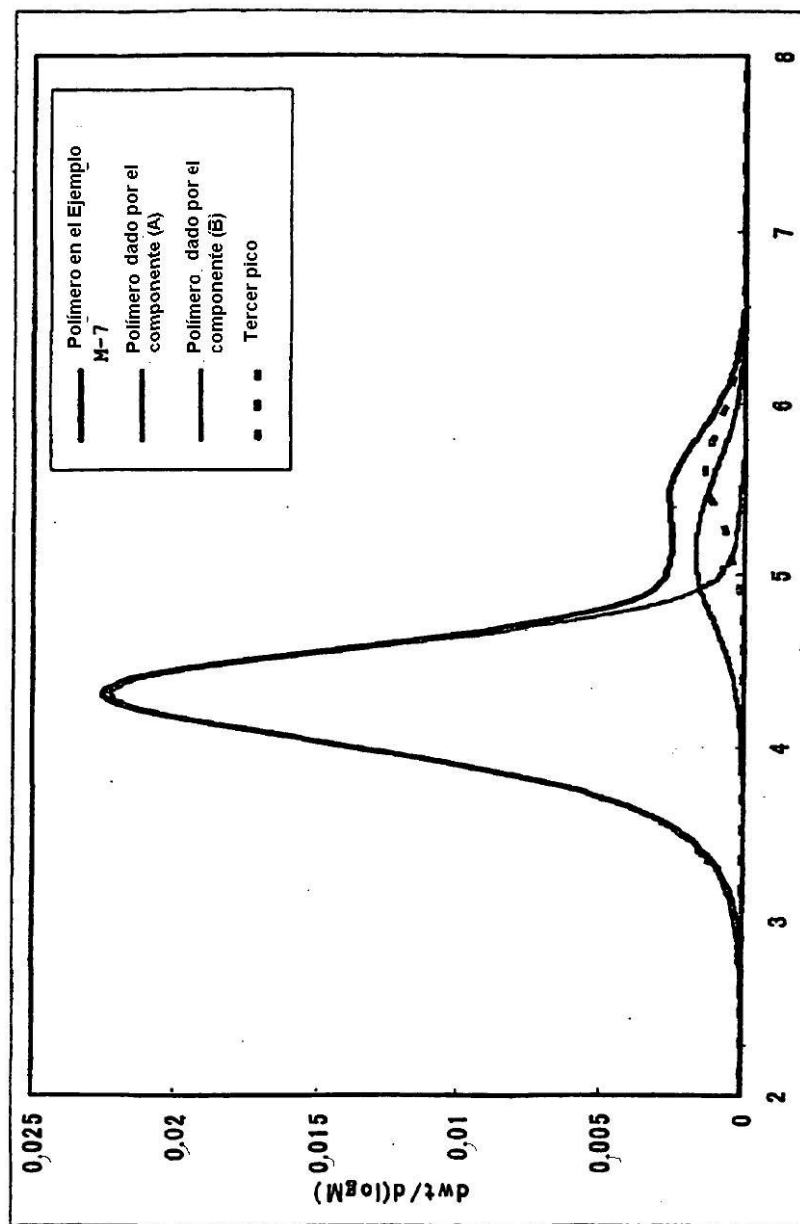
[Fig. 3]



[Fig. 4]



[Fig. 5]



[Fig. 6]

