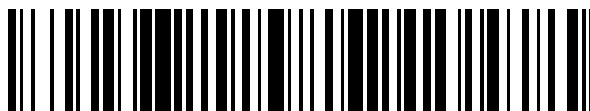


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 484 043**

51 Int. Cl.:

C08F 210/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.06.2007 E 07795753 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.04.2014 EP 2032616**

54 Título: **Procesos de polimerización mejorados que utilizan catalizadores de metaloceno, sus productos polímeros y usos finales**

30 Prioridad:

27.06.2006 US 816841 P
14.11.2006 US 858825 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
08.08.2014

73 Titular/es:

UNIVATION TECHNOLOGIES, LLC (100.0%)
5555 SAN FELIPE, SUITE 1950
HOUSTON TX 77056-2746, US

72 Inventor/es:

KOLB, RAINER;
AGAPIOU, AGAPIOS, K.;
FARLEY, JAMES, M.;
MARKEL, ERIC, J.;
SAVATSKY, BRUCE, J.;
DAVEY, CHRISTOPHER, R. y
PANNELL, RICHARD, B.

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 484 043 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

Procesos de polimerización mejorados que utilizan catalizadores de metaloceno, sus productos polímeros y usos finales.

Antecedentes de la Invención

5 Campo de la Invención

La invención se refiere en general a un proceso para fabricación de poliolefinas en reactores de polimerización de lecho fluidizado en fase gaseosa y las poliolefinas fabricadas a partir del mismo.

10 Los avances recientes en polimerización y catálisis han dado como resultado la posibilidad de producir muchos polímeros nuevos que tienen propiedades físicas y químicas mejoradas útiles en una gran diversidad de productos y aplicaciones superiores. Con independencia de estos avances tecnológicos en la industria de las poliolefinas, existen todavía problemas comunes, así como nuevos retos.

15 Los avances en la tecnología de la polimerización han proporcionado procesos más eficientes, altamente productivos, y económicamente mejorados. Especialmente ilustrativo de estos avances es el desarrollo de los sistemas catalizadores de un solo sitio. Se ha demostrado que los catalizadores de un solo sitio son muy útiles en la preparación de poliolefinas, produciendo copolímeros relativamente homogéneos con tasas de polimerización satisfactorias que permiten adaptar estrechamente las propiedades finales del polímero producido. En contraste con las composiciones tradicionales de catalizadores Ziegler-Natta, las composiciones de catalizadores de un solo sitio comprenden compuestos catalíticos en los cuales cada molécula de la composición de catalizador contiene un sólo sitio o sólo unos pocos sitios de polimerización. Los metalocenos son el tipo mejor conocido de precursor de catalizador de un solo sitio, y son complejos de coordinación organometálicos que contienen uno o más restos unidos por enlaces pi (v.g. grupos cicloaladienilo) en asociación con un átomo metálico de los Grupos III B a VIII o la serie de los lantánidos de la Tabla Periódica de los Elementos.

20 La industria se ha concentrado fundamentalmente en el desarrollo de nuevos y mejorados sistemas catalíticos de metaloceno, diseñando los sistemas de catalizadores para producir nuevos polímeros, mejorar la operatividad o procesabilidad, y mejorar la productividad de catalizador. Variables de los catalizadores de metaloceno incluyen el átomo metálico, los ligandos o restos unidos por enlaces pi asociados con el átomo metálico, el tipo de soporte del catalizador utilizado, así como cualquier activador del catalizador y la ratio de reducción del catalizador o precursores del catalizador.

30 Lamentablemente, la mejora de la productividad, operatividad, procesabilidad, y economía de un proceso de polimerización implica vencer varios obstáculos, especialmente cuando se introduce un catalizador nuevo. Varios de estos problemas se discuten en Patentes y solicitudes de Patente publicadas que incluyen: Patente U. S. No. 6.339.134, que expone caminos para mejorar las propiedades de fusión de los productos polímeros de metaloceno; Patente U.S. Núm. 6.987.152, que expone el efecto de las impurezas en la alimentación sobre el proceso; Patente U.S. Núm. 6.914.027, que expone la producción de finos, la formación de hoja/ensuciamiento, y sus problemas afines de transmisión de calor; y la Publicación de Solicitud de Patente U.S. Núm. 2005/0137.364, que discute los problemas asociados con la eliminación del calor del reactor de polimerización. Cada una de estas referencias, entre otras, describe problemas comunes encontrados y que son importantes cuando se introduce un catalizador nuevo en el proceso debido a la impredecibilidad de los resultados asociados con un nuevo catalizador o sistema catalítico.

40 Por ejemplo, la procesabilidad de los polietilenos catalizados con metaloceno y catalizadores de tipo metaloceno (mPE) es a menudo diferente de la correspondiente a los polietilenos producidos en un proceso de polimerización a alta presión o con otros catalizadores, tales como catalizadores de tipo Ziegler-Natta. Por ejemplo, los mPEs tienen típicamente una distribución estrecha de pesos moleculares, que tienden a ser más difíciles de procesar. Generalmente, cuanto más amplia es la distribución de pesos moleculares del polímero tanto más fácil es su procesamiento. Estos ejemplos ilustran los retos a los que es preciso enfrentarse cuando se comercializa un nuevo sistema de catalizador.

45 Por lo general, estos mPEs requieren más potencia de motor y producen presiones mayores de la extrusora de producto para igualar la tasa de extrusión de los LDPEs. Los mPEs típicos tienen también menor concentración en fusión, lo cual afecta por ejemplo desfavorablemente a la estabilidad de la burbuja durante la extrusión del film soplado, y son propensos a fracturarse en fusión a las tasas de cizalladura comerciales. Por otra parte, los mPEs exhiben muchas propiedades físicas superiores, comparados con los LDPEs.

55 Adicionalmente, las condiciones del reactor y el catalizador empleado en la polimerización afectan a numerosas propiedades físicas y químicas del polímero, con inclusión del peso molecular, la distribución de pesos moleculares, la distribución de la composición, la cristalinidad y la temperatura de fusión, así como el contenido de extraíbles (v.g. extraíbles en hexano), entre otros. Además de las diversas variables de control del reactor y el proceso de las sustancias reaccionantes que pueden ser manipuladas durante la producción, las propiedades del producto polímero pueden variar también basándose en la formulación y estructura del catalizador. El átomo metálico y los ligandos (restos unidos por enlaces pi) que forman el complejo de metaloceno pueden afectar a las propiedades del

producto polímero formado. La arquitectura del soporte, el número de grupos funcionales en el soporte (tales como grupos –OH en la sílice), la carga del activador, y la carga de catalizador pre-impregnado pueden afectar también al producto formado.

- 5 Los usuarios finales desean a menudo mejoras o un balance de varias propiedades del polímero. Entre éstas se incluyen el punto de fusión para una densidad dada, las propiedades de desgarro, impacto y resistencia a la tracción, las propiedades de termosellado y adhesión en caliente, y otras. Por ejemplo, existe un fuerte deseo en la industria de mejorar el termosellado y las propiedades de adhesión en caliente en los films de PE. Es particularmente deseable disminuir la temperatura de termosellado, ampliar la ventana de adhesión en caliente y aumentar la fuerza de adhesión en caliente al tiempo que se mantienen extraíbles bajos para cumplir los requisitos reglamentarios para el envasado de alimentos. Estas mejoras se consiguen usualmente por disminución de la densidad de la resina del film. Esto, sin embargo, puede afectar negativamente a otras propiedades del film tales como resistencia al desgarro, resistencia a la caída de dardo y rigidez, y reduce la temperatura de fusión del film. Adicionalmente, para conseguir transparencia satisfactoria, turbidez baja y mejor procesabilidad, las resinas de metaloceno se mezclan a menudo con LDPE de alta presión, lo que aumenta los costes de fabricación.
- 10
- 15 Otras referencias de antecedentes incluyen EP 1.153.948 A1, EP 1.416.001 A1, WO 1999/29737, WO 2004/000919, las Publicaciones de Solicitud de Patente U.S. Núms. 2003/194575, 2005/0058847, 2005/054791, y la Patente U.S. Núm. 6.448.341.

Las resinas derivadas de metaloceno tienen muchas propiedades ventajosas que proporcionan productos comercialmente atractivos. De acuerdo con ello, existe necesidad de polietilenos de densidad baja y media que tengan propiedades mejoradas.

20

Sumario de la Invención

En un aspecto, la presente invención se refiere a mejoras en la tecnología de los catalizadores y propiedades de los polímeros. Estas mejoras pueden permitir también una procesabilidad mejorada de los polímeros.

25 En un aspecto, la presente invención se refiere a un proceso para la producción de un polímero etileno- α -olefina. El proceso incluye:

polimerizar etileno y al menos una α -olefina por puesta en contacto del etileno y la al menos una α -olefina con un catalizador de metaloceno en al menos un reactor de fase gaseosa a una presión del reactor de 0,7 a 70 bar y una temperatura del reactor de 20 °C a 150 °C para formar un copolímero etileno- α -olefina;

en donde el copolímero etileno- α -olefina tiene

30 una densidad D de 0,927 g/cc o menos,

un índice de fusión (I_2) de 0,1 a 100 dg/min,

una MWD de 1,5 a 5,0; y

en donde el copolímero etileno- α -olefina tiene una temperatura de fusión pico T_{\max} segunda fusión, satisfaciendo la T_{\max} de los datos de segunda fusión, como se determina por Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC), y la densidad D del copolímero la relación siguiente:

35

$$T_{\max \text{ segunda fusión}} > D \cdot 398 - 245, \text{ y}$$

en donde el metaloceno se selecciona del grupo constituido por:

40 bis(n-propilciclopentadienil)hafnio X_n , bis(n-butilciclopentadienil)hafnio X_n , bis(n-pentilciclopentadienil)hafnio X_n , (n-propilciclopentadienil)(n-butilciclopentadienil)hafnio X_n , bis[(2-trimetilsililetil)ciclopentadienil]hafnio X_n , bis(trimetilsililciclopentadienil)hafnio X_n , dimetilsililbis(n-propilciclopentadienil)hafnio X_n , dimetilsililbis(n-butilciclopentadienil)hafnio X_n , bis(1-n-propil-2-metilciclopentadienil)hafnio X_n , y (n-propilciclopentadienil)(1-n-propil-3-n-butilciclopentadienil)hafnio X_n ;

45 en donde X se selecciona del grupo constituido por iones halógeno, hidruros, alquilos C_{1-12} , alquenos C_{2-12} , arilos C_{6-12} , alquilarilos C_{7-20} , grupos alcoxi C_{1-12} , grupos ariloxi C_{6-16} , grupos alquilariloxi C_{7-18} , fluoroalquilos C_{1-12} , fluoroarilos C_{6-12} , e hidrocarburos C_{1-12} que contienen heteroátomos y derivados sustituidos de los mismos, y en donde n es un número entero de 1 a 4.

En otro aspecto, la presente invención se refiere a un proceso para la producción de un copolímero etileno- α -olefina. El proceso incluye:

polimerizar etileno y al menos una α -olefina por puesta en contacto del etileno y la al menos una α -olefina con un catalizador de metaloceno en al menos un reactor de fase gaseosa a una presión del reactor de 0,7 a 70 bar y una temperatura del reactor de 20 °C a 150 °C para formar un copolímero etileno- α -olefina;

en donde el copolímero etileno- α -olefina tiene

- 5 una densidad D de 0,927 g/cc o menos,
un índice de fusión (I_2) de 0,1 a 100 dg/min,
una MWD de 1,5 a 5,0; y

en donde el copolímero etileno- α -olefina tiene una temperatura de fusión pico T_{\max} primera fusión, satisfaciendo la T_{\max} de los datos de primera fusión, como se determina por Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC), y la densidad D del copolímero la relación siguiente:

T_{\max} primera fusión > $D \cdot 398 - 245$, en donde el metaloceno se selecciona del grupo constituido por:

- 15 bis(n-propilciclopentadienil)hafnio X_n , bis(n-butilciclopentadienil)hafnio X_n , bis(n-pentilciclopentadienil)hafnio X_n , (n-propilciclopentadienil)(n-butilciclopentadienil)hafnio X_n , bis[(2-trimetilsililetil)ciclopentadienil]hafnio X_n , bis(trimetilsiliciclopentadienil)hafnio X_n , dimetilsililbis(n-propilciclopentadienil)hafnio X_n , dimetilsililbis(n-butilciclopentadienil)hafnio X_n , bis(1-n-propil-2-metilciclopentadienil)hafnio X_n , y (n-propilciclopentadienil)(1-n-propil-3-n-butilciclopentadienil)hafnio X_n ;

- 20 en donde X se selecciona del grupo constituido por iones halógeno, hidruros, alquilos C_{1-12} , alquenos C_{2-12} , arilos C_{6-12} , alquilarilos C_{7-20} , grupos alcoxi C_{1-12} , grupos ariloxi C_{6-16} , grupos alquilariloxi C_{7-18} , fluoroalquilos C_{1-12} , fluoroarilos C_{6-12} , e hidrocarburos C_{1-12} que contienen heteroátomos y derivados sustituidos de los mismos, y en donde n es un número entero de 1 a 4.

Otros aspectos y ventajas de la invención serán evidentes a partir de la descripción que sigue y las reivindicaciones adjuntas.

Breve descripción de los dibujos

- 25 FIG. 1 presenta resultados de Calorimetría de Barrido Diferencial para realizaciones del copolímero producido con metaloceno de inventiva descrito en esta memoria en comparación con copolímeros producidos con metaloceno de densidad e índice de fusión similares.

- 30 FIG. 2 presenta resultados de Calorimetría de Barrido Diferencial para realizaciones del copolímero producido con metaloceno de inventiva descrito en esta memoria en comparación con copolímeros producidos con metaloceno de densidad e índice de fusión similares.

FIG. 3 presenta resultados de Calorimetría de Barrido Diferencial para realizaciones del copolímero producido con metaloceno de inventiva descrito en esta memoria en comparación con copolímeros producidos con metaloceno de densidad e índice de fusión similares.

- 35 FIG. 4 presenta propiedades de adhesión en caliente para realizaciones del copolímero producido con metaloceno de inventiva descrito en esta memoria en comparación con copolímeros producidos con metaloceno de densidad e índice de fusión similares.

FIG. 5 presenta resultados de fuerza de termosellado para realizaciones del copolímero producido con metaloceno de inventiva descrito en esta memoria en comparación con copolímeros producidos con metaloceno de densidad e índice de fusión similares.

- 40 FIG. 6 presenta resultados de Calorimetría de Barrido Diferencial para mezclas que contienen realizaciones del copolímero producido con metaloceno de inventiva descrito en esta memoria en comparación con copolímeros producidos con metaloceno de densidad e índice de fusión similares.

- 45 FIG. 7 presenta propiedades de adhesión en caliente para mezclas que contienen realizaciones del copolímero producido con metaloceno de inventiva descrito en esta memoria en comparación con copolímeros producidos con metaloceno de densidad e índice de fusión similares.

FIG. 8 presenta resultados de fuerza de termosellado para mezclas que contienen realizaciones del copolímero producido con metaloceno de inventiva descrito en esta memoria en comparación con copolímeros producidos con metaloceno de densidad e índice de fusión similares.

FIG. 9 presenta los resultados TREF-LS obtenidos para la Muestra 9.

- 50 FIG. 10 presenta los resultados TREF-LS obtenidos para la Muestra 10.

FIG. 11 presenta los resultados TREF-LS obtenidos para la Muestra 11.

FIG. 12 presenta los resultados TREF-LS obtenidos para la Muestra 12.

FIG. 13 presenta los resultados TREF-LS obtenidos para la Muestra Comparativa CS6.

Descripción detallada

- 5 En un aspecto, las realizaciones de la invención se refieren a catalizadores de metalloceno y procesos para producir un polímero. En particular, las realizaciones de esta invención se refieren a la producción de copolímeros etileno- α -olefina y a mejoras en las propiedades del copolímero etileno- α -olefina resultante.

En otras realizaciones, la invención se define a catalizadores de metalloceno y procesos de polimerización para producción de un polietileno de metalloceno que tiene un punto de fusión incrementado. En otros aspectos, la
10 realizaciones descritas en esta memoria se refieren a un copolímero etileno- α -olefina que tiene una temperatura de iniciación de sellado más baja. Otras realizaciones se refieren a un copolímero de α -olefina que tiene una ventana de adhesión en caliente más amplia.

Compuestos Catalizadores de Metalloceno

Los compuestos catalizadores de metalloceno que se describen en esta memoria incluyen compuestos "semi-sándwich" y "sándwich total" que tienen uno o más ligandos Cp (ciclopentadienilo y ligandos isolobales a
15 ciclopentadienilo) unidos a al menos un átomo metálico del Grupo 3 al Grupo 12, y uno o más grupos lábiles unidos al al menos un átomo metálico. En lo sucesivo, se hará referencia a estos compuestos como "metallocenos" o "componentes del catalizador de metalloceno". El componente del catalizador de metalloceno puede estar soportado sobre un material soporte, como se describe más adelante, y puede estar soportado con o sin otro componente
20 catalizador.

En ciertas realizaciones, los componentes catalizadores de metalloceno pueden incluir sus isómeros estructurales ópticos o enantioméricos (mezcla racémica), y, en una realización, puede tratarse de un enantiómero puro. Como se utilizan en esta memoria, un solo componente catalítico de metalloceno puenteado sustituido asimétricamente que
25 tenga un isómero racémico y/o isómero meso no constituye en sí mismo al menos dos componentes catalíticos puenteados de metalloceno diferentes.

El catalizador de metalloceno se selecciona del grupo constituido por bis(n-propilciclopentadienil)hafnio X_n , bis(n-butilciclopentadienil)hafnio X_n , bis(n-pentilciclopentadienil)hafnio X_n , (n-propilciclopentadienil)(n-butilciclopentadienil)hafnio X_n , bis[(2-trimetilsililetil)ciclopentadienil]hafnio X_n , bis(trimetilsililciclopentadienil)-hafnio X_n ,
30 dimetilsililbis(n-propilciclopentadienil)hafnio X_n , dimetilsililbis(n-butilciclopentadienil)hafnio X_n , bis(1-n-propil-2-metilciclopentadienil)hafnio X_n , y (n-propilciclopentadienil)(1-n-propil-3-n-butilciclopentadienil)hafnio X_n , o combinaciones de los mismos, en donde X_n se selecciona del grupo constituido por iones constituido por halógeno, hidruros, alquilos C_{1-12} , alquenos C_{2-12} , arilos C_{6-12} , alquilarilos C_{7-20} , grupos alcoxi C_{1-12} , grupos ariloxi C_{6-16} , grupos alquilariloxi C_{7-18} , fluoroalquilos C_{1-12} , fluoroarilos C_{6-12} , e hidrocarburos C_{1-12} que contienen heteroátomos y derivados sustituidos de los mismos.

35 En otras realizaciones, el catalizador de metalloceno puede ser un bis(n-propilciclopentadienil)hafnio dicloruro, un bis(n-propilciclopentadienil)hafnio difluoruro, o un dimetil- bis(n-propilciclopentadienil)hafnio.

Activador y Métodos de Activación para los Compuestos Catalizadores de Metalloceno

El término "activador" se define como cualquier compuesto o componente que puede activar un compuesto catalizador del tipo de metalloceno de metales de transición como se ha descrito arriba, por ejemplo, un ácido de
40 Lewis o un activador iónico no coordinante o activador ionizante, o cualquier otro compuesto que pueda convertir un componente catalizador de metalloceno neutro en un catión metalloceno. Está dentro del alcance de esta invención utilizar alumoxanos o alumoxanos modificados como activador, y/o utilizar también activadores ionizantes, neutros o iónicos, tales como tri (n-butil) amonio tetraquis(pentafluorofenil) boro o un precursor metaloideo de trisperfluorofenil-boro que ionizan el compuesto metalloceno neutro. Un activador preferido utilizado con las composiciones catalíticas de la presente invención es metilaluminoxano ("MAO"). El activador MAO puede estar asociado con o unido a un
45 soporte, sea en asociación con el componente catalizador (v.g., metalloceno) o separado del componente catalizador, tal como ha sido descrito por Gregory G. Hlatky, Heterogeneous Single-Site Catalysts for Olefin Polymerization, 100(4) CHEMICAL REVIEWS 1347-1374 (2000).

Existen una diversidad de métodos para preparación de alumoxanos y alumoxanos modificados, ejemplos no
50 limitantes de los cuales se describen en las Patentes U.S. Núms. 4.665.208, 4.952.540, 5.091.352, 5.206.199, 5.204.419, 4.874.734, 4.924.018, 4.908.463, 4.968.827, 5.308.815, 5.329.032, 5.248.801, 5.235.081, 5.157.137, 5.103.031, 5.391.793, 5.391.529, 5.693.838 y publicaciones europeas EP-A-0 561 476. EP-B1-0 279 586 y EP-A-0 594-218. y la publicación PCT WO 94/10180.

Los compuestos ionizantes pueden contener un protón activo, o algún otro catión asociado con, pero no coordinado, o coordinado sólo débilmente al ion restante del compuesto ionizante. Tales compuestos se describen en las publicaciones europeas EP-A-0 570 982, EP-A-0 520 732, EP-A-0 495 375, EP-A-0 426 637, EP-A-500 944, EP-A-0 277 003 y EP-A-0 277 004, y las Patentes U.S. Núms. 5.153.157, 5.198.401, 5.066.741, 5.206.197, 5.241.025, 5.387.568, 5.384.299 y 5.502.124. La invención contempla también combinaciones de activadores, por ejemplo, alumoxanos y activadores ionizantes en combinaciones, véanse por ejemplo las publicaciones PCT WO 94/07928 y WO 95/14044 y las Patentes U.S. Núms. 5.153.157 y 5.453.410.

Método para Soporte

Puede estar presente también un soporte como parte del sistema catalítico de la presente invención. Soportes, métodos de soporte, modificación, y activación de soportes para catalizadores de un solo sitio tales como metalocenos se describen, por ejemplo, en 1 METALLOCENE-BASED POLYOLEFINS 173-218 (J. Scheirs & W. Kaminsky eds., John Wiley & Sons, Ltd. 2000).

Los términos "soporte" o "portador", como se utilizan esta memoria, se usan de modo intercambiable y se refieren a cualquier material de soporte, con inclusión de materiales de soporte inorgánicos u orgánicos. En una realización, el material de soporte puede ser un material de soporte poroso. Ejemplos no limitantes de materiales de soporte incluyen óxidos inorgánicos y cloruros inorgánicos, y en particular materiales tales como talco, arcilla, sílice, alúmina, magnesia, circonia, óxidos de hierro, óxido de boro, óxido de calcio, óxido de zinc, óxido de bario, dióxido de torio, gel de fosfato de aluminio, y polímeros tales como poli (cloruro de vinilo) y poliestireno sustituido, soportes orgánicos funcionalizados o reticulados tales como poliolefinas de poliestireno divinilbenceno o compuestos polímeros, y mezclas de los mismos, y grafito, en cualquiera de sus diversas formas.

Portadores deseables son óxidos inorgánicos que incluyen óxidos y cloruros de los Grupos 2, 3, 4, 5, 13 y 14. Materiales de soporte incluyen sílice, alúmina, sílice-alúmina, cloruro de magnesio, grafito, y mezclas de los mismos en una realización. Otros soportes útiles incluyen magnesia, dióxido de titanio, dióxido de circonio, montmorillonita (como se describe en EP0511665B1), y filosilicato. En otras realizaciones pueden utilizarse combinaciones de los materiales de soporte, con inclusión, pero sin carácter limitante, de combinaciones tales como sílice-cromo, sílice-alúmina, y sílice-dióxido de titanio. Materiales de soporte adicionales pueden incluir los polímeros acrílicos porosos descritos en EP 0767184 B1.

El sistema catalizador de la invención puede fabricarse y utilizarse de una diversidad de maneras diferentes. En una realización, el catalizador carece de soporte, encontrándose preferiblemente en forma líquida tal como se describe en las Patentes U.S. Núms. 5.317.036 y 5.693.727 y la Publicación Europea EP-A-0593083. En la realización preferida, el sistema catalizador de la invención está soportado. Ejemplos de soporte del sistema catalizador utilizados en la invención se describen en las Patentes U.S. Núms. 4.701.432, 4.808.561, 4.912.075, 4.925.821, 4.937.217, 5.008.228, 5.238.892, 5.240.894, 5.332.706, 5.346.925, 5.422.325, 5.466.649, 5.466.766, 5.468.702, 5.529.965, 5.554.704, 5.629.253, 5.639.835, 5.625.015, 5.643.847, 5.665.665, 5.468.702, 6.090.740 y publicaciones PCT WO 95/32995, WO 95/14044, WO 96/06187, y WO 97/02297.

En otra realización, el sistema catalítico de la invención contiene un ligando unido a un polímero como se describe en la Patente U.S. Núm. 5.473.202. En una realización, el sistema catalítico de la invención se seca por pulverización como se describe en la Patente U.S. Núm. 5.648.310. En una realización, el soporte de la invención está funcionalizado como se describe en la publicación de Patente Europea EP-A-0.802.203 o al menos un sustituyente o grupo lábil se selecciona como se describe en la Patente U.S. Núm. 5.688.880.

En otra realización de la invención, el sistema de catalizador soportado de la invención incluye un agente anti estático o modificador de la superficie, por ejemplo, los descritos en la Patente U.S. Núm. 5.283.278 y la publicación PCT WO 96/11.960.

Un método preferido para producir el catalizador de la invención puede encontrarse en WO 96/00245 y WO 96/00 243.

Proceso de Polimerización

El proceso de polimerización de la presente invención puede llevarse a cabo utilizando cualquier proceso adecuado, tal como, por ejemplo, solución, lodo, alta presión, y fase gaseosa. Un método particularmente deseable para producción de polímeros poliolefinicos conforme a la presente invención es un proceso de polimerización en fase gaseosa que utiliza preferiblemente un reactor de lecho fluidizado. Este tipo de reactor, y medios para operación del reactor, se describen, por ejemplo, en las Patentes U.S. Núms. 3.709.853; 4.003.712; 4.011.382; 4.302.566; 4.543.399; 4.882.400; 5.352.749; 5.541.270; EP-A-0 802 202 y la Patente de Bélgica Núm. 839.380. Estas Patentes dan a conocer procesos de polimerización en fase gaseosa en los cuales el medio de polimerización está agitado mecánicamente o fluidizado por el flujo continuo del monómero gaseoso y el diluyente.

Otros procesos en fase gaseosa contemplados por el proceso de la invención incluyen procesos de polimerización en serie o multietápicos. Procesos en fase gaseosa contemplados también por la invención incluyen los descritos

en. las Patentes U.S. Núms. 5.627.242, 5.665.818 y 5.677.375, y las publicaciones europeas EP-A-0 794 200, EP-B1-0 649 992, EP-A-0 802 202 y EP-B-634 421.

En general, el proceso de polimerización puede ser un proceso continuo en fase gaseosa, tal como un proceso de lecho fluido. Un reactor de lecho fluido para uso en el proceso de la presente invención tiene típicamente una zona de reacción y una denominada zona de reducción de la velocidad. La zona de reacción incluye un lecho de partículas de polímero en crecimiento, partículas de polímero formadas y una cantidad menor de partículas de catalizador fluidizadas por el flujo continuo del monómero gaseoso y el diluyente a fin de eliminar el calor de polimerización a lo largo de la zona de reacción. El gas que sale de la zona de reacción pasa a la zona de reducción de la velocidad donde las partículas arrastradas se dejan sedimentar de nuevo en el lecho de partículas. Las partículas más finas arrastradas y el polvo pueden separarse en un ciclón y/o un filtro de finos. El gas se hace pasar a través de un cambiador de calor en el que se retira el calor de polimerización, se comprime en un compresor y se devuelve luego a la zona de reacción. Opcionalmente, algo de los gases recirculados puede enfriarse y comprimirse para formar líquidos que aumentan la capacidad de eliminación de calor de la corriente de gas circulante cuando se admiten de nuevo a la zona de reacción. Una tasa adecuada de flujo de gas puede determinarse fácilmente por experimentación simple. El aporte de monómero gaseoso a la corriente de gas circulante se hace a una tasa igual a la tasa a la que se retiran del reactor el producto polímero particulado y el monómero asociado con él, y la composición del gas que pasa a través del reactor se ajusta a fin de mantener una composición gaseosa en estado esencialmente estacionario en la zona de reacción.

El proceso de la presente invención es adecuado para la producción de homopolímeros de olefinas, que incluyen etileno, y/o copolímeros y terpolímeros de olefinas, con inclusión de polímeros que comprenden etileno y al menos una o más olefinas distintas. Las olefinas puede ser α -olefinas. Por ejemplo, las olefinas pueden contener de 2 a 16 átomos de carbono en una realización; etileno y un comonómero que comprende de 3 a 12 átomos de carbono en otra realización; etileno y un comonómero que comprende de 4 a 10 átomos de carbono en otra realización; y etileno y un comonómero que comprende de 4 a 8 átomos de carbono en otra realización.

Otros monómeros útiles en el proceso descrito en esta memoria incluyen monómeros etilénicamente insaturados, diolefinas que tienen 4 a 18 átomos de carbono, dienos conjugados o no conjugados, polienos, monómeros vinílicos y olefinas cíclicas. Monómeros no limitantes útiles en la invención pueden incluir norborneno, norbornadieno, isobutileno, isopreno, vinilbenzo-ciclobutano, estirenos, estireno alquil-sustituido, etilideno-norborneno, dicitlopentadieno y ciclopenteno. En otra realización del proceso descrito en esta memoria, pueden polimerizarse etileno o propileno con al menos dos comonómeros diferentes, uno de los cuales puede ser opcionalmente un dieno, para formar un terpolímero.

En una realización, el contenido de la α -olefina incorporada en el copolímero puede ser no mayor que 30% molar en total; y de 3 a 20% molar en otras realizaciones. El término "polietileno" cuando se utiliza en esta memoria, se emplea genéricamente para hacer referencia a cualquiera o la totalidad de los polímeros que comprenden etileno arriba descritos.

A menudo se utiliza hidrógeno gaseoso en la polimerización de olefinas para controlar las propiedades finales de la poliolefina. Cuando se utiliza el sistema catalítico de la presente invención, es sabido que el aumento de la concentración (presión parcial) de hidrógeno puede aumentar el índice de fluidez en fusión (MFI) y/o el índice de fusión (MI) de la poliolefina generada. El MFI o MI puede verse influido por tanto por la concentración de hidrógeno. La cantidad de hidrógeno en la polimerización puede expresarse como una ratio molar con relación al monómero polimerizable total, por ejemplo, etileno, o una mezcla de etileno y hexeno o propileno. La cantidad de hidrógeno utilizada en los procesos de polimerización de la presente invención es una cantidad necesaria para alcanzar el MFI o MI deseado de la resina poliolefínica final.

Adicionalmente, en ciertas realizaciones, el proceso de polimerización puede incluir dos o más reactores. Sistemas de polimerización comerciales de este tipo se describen, por ejemplo, en 2 METALLOCENE-BASED POLYOLEFINS 366-378 (John Scheirs & W. Kaminsky, eds. John Wiley & Sons, Ltd. 2000); U.S. Pat. Núm. 5.665.818, U.S. Pat. Núm. 5.677.375, y EP-A-0 794 200.

En una realización, el uno o más reactores en un proceso de polimerización en fase gaseosa o en lecho fluidizado puede tener una presión que varía desde (0,7 a 70 bar) (10 a 1000 psia); y en otra realización, una presión que varía desde 14 a 42 bar (200 a 600 psia). En una realización, el uno o más reactores pueden tener una temperatura comprendida entre 20 °C y 150 °C, preferiblemente entre 65°C y 110°C; y en otra realización entre 40 °C y 125 °C. En una realización, la temperatura del reactor puede mantenerse a la temperatura máxima factible teniendo en cuenta la temperatura de sinterización del polímero en el reactor. En una realización, la velocidad superficial del gas en el uno o más reactores puede variar desde 0,2 a 1,1 m/s (0,7 a 3,5 pies/s); y desde 0,3 a 0,8 m/s (1,0 a 2,7 pies/s) en otra realización.

En otra realización de la invención, el proceso de polimerización es un proceso continuo en fase gaseosa que incluye los pasos de: (a) introducir etileno y al menos otro u otros monómeros de α -olefina en el reactor; (b) introducir el sistema de catalizador soportado; (c) retirar una corriente de reciclo del reactor; (d) enfriar la corriente de reciclo; (e) introducir en el reactor uno o más monómeros adicionales a fin de reemplazar el o los monómeros

polimerizados; (f) reintroducir la corriente de reciclo o una porción de la misma en el reactor; y (g) retirar un producto polímero del reactor.

En realizaciones de la invención, una o más olefinas, olefinas o α -olefinas C2 a C30, que incluyen etileno o propileno o combinaciones de los mismos, pueden prepolimerizarse en presencia de los sistemas catalíticos de metaloceno descritos anteriormente antes de la polimerización principal. La prepolimerización puede llevarse a cabo por lotes o continuamente en fase gaseosa, de solución o de lodo, con inclusión de presiones elevadas. La prepolimerización puede tener lugar con cualquier monómero o combinación de monómeros olefinicos y/o en presencia de cualquier agente de control del peso molecular tal como hidrógeno. Para ejemplos de procedimientos de prepolimerización, véanse las Patentes U.S. Núms. 4.748.221, 4.789.359, 4.923.833, 4.921.825, 5.283.278 y 5.705.578 y la publicación europea EP-B-0279 863 y la publicación PCT WO 97/44371.

La presente invención no se limita a ningún ejemplo específico de reacción de polimerización en fase fluidizada o gaseosa, y puede llevarse a cabo en un solo reactor o en reactores múltiples tales como dos o más reactores en serie. En algunas realizaciones, la presente invención puede llevarse a cabo en polimerizaciones de lecho fluidizado (que pueden estar agitadas mecánicamente y/o fluidizadas con gas), o con aquéllas que utilizan una fase gaseosa, similar a la que se ha descrito anteriormente. Además de procesos de polimerización convencionales en fase gaseosa bien conocidos, está dentro el alcance de la presente invención que puede utilizarse "modo de condensación", con inclusión de la operación en "modo de condensación inducida" y "monómero líquido" de una polimerización en fase gaseosa.

Realizaciones de la presente invención pueden emplear una polimerización en modo de condensación, tal como las descritas en las Patentes U.S. Núms. 4.543.399; 4.588.790; 4.994.534; 5.352.749; 5.462.999; y 6.489.408. Pueden utilizarse procesos en modo de condensación a fin de alcanzar mayores capacidades de refrigeración y, por tanto, mayor productividad del reactor. Además de los fluidos condensables del proceso de polimerización propiamente dicho, pueden introducirse otros fluidos condensables inertes en la polimerización a fin de inducir una operación en modo de condensación, como en los procesos descritos en la Patente U.S. Núm. 5.436.304.

Otras realizaciones de la presente invención pueden utilizar también un modo de polimerización de monómero líquido, tal como los descritos en la Patente U.S. Núm. 5.453.471; y los documentos de Serie 08/510.375; PCT 95/09826 (US) y PCT 95/09827 (US). Cuando se opera en el modo de monómero líquido, el líquido puede estar presente en todo el lecho del polímero con tal que el monómero líquido presente en el lecho esté adsorbido sobre o en el interior de la materia particulada sólida presente en el lecho, tal como el polímero que está siendo producido o material particulado inerte (v.g. negro de carbono, sílice, arcilla, talco, y mezclas de los mismos), a fin de que no haya ninguna cantidad sustancial de monómero líquido libre presente. La operación en un modo de monómero líquido puede hacer posible también producir polímeros en un reactor de fase gaseosa utilizando monómeros que tienen temperaturas de condensación mucho más altas que las temperaturas a las que se producen las poliolefinas convencionales.

En una realización, una técnica de polimerización útil puede ser la polimerización en forma de partículas o un proceso de lodo en el que la temperatura se mantiene por debajo de la temperatura a la cual el polímero pasa a la solución. Otros procesos de lodo incluyen los que emplean un reactor de bucle y los que utilizan una pluralidad de reactores agitados en serie, en paralelo, o combinaciones de los mismos. Ejemplos no limitantes de procesos de lodo incluyen procesos de bucle continuo o de tanque agitado. Asimismo otros ejemplos de procesos de lodo se describen en las Patentes U.S. Núms. 4.613.484 y 2 METALLOCENE-BASED POLYOLEFINS 322-332 (2000).

En una realización, un proceso de polimerización en lodo utiliza generalmente presiones comprendidas en el intervalo que va desde 1 a 50 bar y mayores aún, y temperaturas comprendidas en el intervalo de 0 °C a 120 °C. En una polimerización en lodo, se forma una suspensión de polímero sólido particulado en un medio diluyente de polimerización líquido al que se añaden etileno y comonómeros y a menudo hidrógeno junto con el catalizador. La suspensión, con inclusión del diluyente, se retira intermitente o continuamente del reactor donde los componentes volátiles se separan del polímero y se reciclan al reactor opcionalmente después de una destilación. El diluyente líquido empleado en el medio de polimerización es típicamente un alcano que tiene de 3 a 7 átomos de carbono; en una realización, el alcano puede ser un alcano ramificado. El medio empleado debería ser líquido en las condiciones de polimerización y relativamente inerte. Cuando se utiliza propano como medio, el proceso tiene que conducirse por encima de la temperatura y presión críticas del diluyente de reacción. En una realización, se emplea un medio de hexano o isobutano.

En una realización del proceso de la invención, el proceso en lodo o fase gaseosa puede conducirse en presencia de un sistema catalizador de tipo metaloceno y en ausencia de, o esencialmente exento de, cualesquiera agentes de barrido tales como trietilaluminio, triisobutilaluminio y tri-n-hexilaluminio y cloruro de dietilaluminio y dibutil-zinc. Por "esencialmente exento" se entiende que estos compuestos no se añaden deliberadamente al reactor o cualesquiera componentes del reactor, y si están presentes, se encuentran en el reactor en una proporción menor que 1 ppm.

Como se ha indicado arriba, el proceso de polimerización de la presente invención puede llevarse a cabo utilizando un proceso en solución. Ejemplos no limitantes de procesos en solución se describen en, por ejemplo, las Patentes U.S. Núms. 4.271.060, 5.001.205, 5.236.998, y 5.589.555.

En otra realización, uno o todos los catalizadores se combinan con hasta 15% en peso de un compuesto metal-ácido graso tal como, por ejemplo, un estearato de aluminio, basado en el peso del sistema de catalizador (o sus componentes), tal como se describe en, por ejemplo, las Patentes U.S. Núms. 6.300.436 y 5.283.278. Otros metales adecuados incluyen otros metales del Grupo 2 y de los Grupos 5-13. En otra realización, se alimenta al reactor una solución del compuesto metal-ácido graso. En otra realización, el compuesto metal-ácido graso se mezcla con el catalizador y se alimenta al reactor por separado. Estos agentes pueden mezclarse con el catalizador o pueden alimentarse al reactor en una solución o lodo con o sin el sistema catalizador o sus componentes.

En algunas realizaciones, para un reactor de fase gaseosa en lecho fluidizado, la temperatura del reactor del proceso en lecho fluidizado puede ser la temperatura máxima que sea factible teniendo en cuenta la temperatura de pegado del producto poliolefínico en el interior del reactor y cualquier ensuciamiento que pueda ocurrir en el reactor o la o las tuberías de reciclo.

Por ejemplo, para la producción de una resina típica catalizada por metaloceno en un reactor de fase gaseosa en lecho fluidizado, la temperatura del lecho del reactor se mantiene normalmente durante la operación considerablemente por debajo de la temperatura de fusión (DSC, segunda fusión) del polímero producido. Para una resina del film de LLDPE de metaloceno típica de densidad 0,912 g/cc y un índice de fusión de 1 dg/min, la temperatura de fusión del polímero está comprendida en el intervalo de 116°C a 117°C (como se mide por DSC segunda fusión). Para estos grados, la temperatura del lecho debería ajustarse normalmente a 80 °C. Si la temperatura del lecho del reactor se incrementara podría inducirse pegajosidad en el polímero.

En algunas realizaciones, para la producción de las resinas catalizadas por metaloceno de inventiva descritas en esta memoria en una realización de reactor en fase gaseosa a una presión del reactor de lecho fluidizado, la temperatura del lecho del reactor puede ser 85 °C o mayor. En otras realizaciones, la temperatura del lecho del reactor puede ser 90 °C o mayor.

Polímero

Las poliolefinas de la presente invención pueden mezclarse con otros polímeros y/o aditivos para formar composiciones que pueden utilizarse luego en artículos manufacturados. Tales aditivos incluyen antioxidantes, agentes nucleantes, agentes de barrido de ácidos, plastificantes, estabilizadores, agentes anticorrosión, agentes de expansión, absorbentes de luz ultravioleta, agentes de extinción, agentes antiestáticos, agentes de deslizamiento, pigmentos, tintes y cargas, así como agentes de curado tales como peróxidos. Éstos y otros aditivos comunes en la industria de las poliolefinas pueden estar presentes en las composiciones de poliolefinas desde 0,01 a 50% en peso en una realización, desde 0,1 a 20% en peso en otra realización, y desde 1 a 5% en peso en todavía otra realización, en donde un intervalo deseable puede incluir cualquier combinación de cualquier límite superior de porcentaje en peso con cualquier límite inferior de porcentaje en peso. Pueden estar presentes antioxidantes y estabilizadores tales como fosfitos orgánicos, aminas impedidas, y antioxidantes fenólicos en las composiciones de poliolefinas de la invención desde 0,001 a 5% en peso en una realización, desde 0,01 a 0,8% en peso en otra realización, y desde 0,02 a 0,5% en peso en todavía otra realización.

Pueden estar presentes cargas desde 0,1 a 50% en peso en una realización, desde 0,1 a 25% en peso de la composición en otra realización, y desde 0,2 a 10% en peso en todavía otra realización. Cargas deseables incluyen, pero sin carácter limitante, dióxido de titanio, carburo de silicio, sílice (y otros óxidos de sílice, precipitados o no), óxido de antimonio, carbonato de plomo, blanco de zinc, litopón, circón, corindón, espinela, apatito, polvo de baritas, sulfato de bario, magnesita, negro de carbono, dolomita, carbonato de calcio, talco y compuestos de tipo hidrotalcita de los iones Mg, Ca o Zn con Al, Cr o Fe y CO₃ y/o HPO₄, hidratados o no; polvo de cuarzo, carbonato de magnesio clorhídrico, fibras de vidrio, arcillas, alúmina, y otros óxidos y carbonatos metálicos, hidróxidos metálicos, retardantes de la llama de cromo, fosforosos y bromados, trióxido de antimonio, sílice, silicona, y mezclas de los mismos. Estas cargas pueden incluir particularmente cualesquiera otras cargas, así como cargas y soportes porosos conocidos en la técnica.

Pueden estar presentes también sales de ácidos grasos en las composiciones de poliolefinas de la presente invención. Dichas sales pueden estar presentes desde 0,001 a 2% en peso de la composición en una realización, y desde 0,01 a 1% en peso en otra realización. Ejemplos de sales metálicas de ácidos grasos incluyen ácido láurico, ácido esteárico, ácido succínico, ácido estearil-láctico, ácido láctico, ácido ftálico, ácido benzoico, ácido hidroxisteárico, ácido ricinoleico, ácido nafténico, ácido oleico, ácido palmítico, y ácido erúxico, incluyendo los metales adecuados Li, Na, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Al, Sn, Pb, etcétera. Sales deseables de ácidos grasos se seleccionan de estearato de magnesium, estearato de calcio, estearato de sodio, estearato de zinc, oleato de calcio, oleato de zinc, y oleato de magnesio.

Con respecto al proceso físico de producción de la mezcla de poliolefina y uno o más aditivos, debería tener lugar suficiente mezclado a fin de asegurar que se produzca una mezcla uniforme antes de la conversión en un producto acabado. La poliolefina adecuada para uso en la presente invención puede encontrarse en cualquier forma física cuando se utiliza para mezclarla con el uno o más aditivos. En una realización, se utilizan gránulos de reactor (definidos como gránulos de polímero que se aíslan del reactor de polimerización) para mezclarlos con los aditivos. Los gránulos de reactor tienen un diámetro medio de 10 micrómetros a 5 mm, de 50 micrómetros a 10 mm en otra

realización. Alternativamente, la poliolefina se encuentra en la forma de pélets, tales como, por ejemplo, pélets que tienen un diámetro medio de 1 mm a 6 mm, que se forman por extrusión de la masa fundida de los gránulos del reactor.

5 Un método de mezcla de los aditivos con la poliolefina consiste en poner en contacto los componentes en un tambor giratorio u otro medio físico de mezcladura, encontrándose la poliolefina en la forma de gránulos del reactor. Esto puede ir seguido luego, en caso deseado, por mezcla de la masa fundida en un extrusor. Otro método de mezcladura de los componentes consiste en mezclar en fusión los pélets de poliolefina con los aditivos directamente en un extrusor, BRABENDER® o cualquier otro medio de mezcla en fusión.

10 La poliolefina y las composiciones de poliolefinas resultantes de la presente invención pueden procesarse ulteriormente por cualquier medio adecuado tal como calandrado, colada, recubrimiento, mezcla, extrusión, y conversión en espuma; todas las formas de moldeo que incluyen moldeo por compresión, moldeo por inyección, moldeo por soplado, moldeo rotativo (rotomoldeo), y moldeo por transferencia; soplado de film o colada y todos los métodos de formación de film para conseguir, por ejemplo, orientación uniaxial o biaxial; termoformación, así como por laminación, pultrusión, protrusión, reducción por estirado, unión por hilado, hilado en fusión, soplado en fusión y
15 otras formas de formación de fibras y telas no tejidas, y combinaciones de los mismos. Estas y otras formas de técnicas adecuadas de procesamiento se describen en, por ejemplo, PLASTICS PROCESSING (Radian Corporation, Noyes Data Corp. 1986).

En el caso de moldeo por inyección de diversos artículos, las mezclas simples de los pélets en estado sólido sirven también del mismo modo que las mezclas peletizadas en estado fundido de gránulos de polímero brutos, de
20 gránulos con pélets, o de pélets de los dos componentes, dado que el proceso de formación incluye una nueva fusión y mezcladura de la materia prima. En el proceso de moldeo por compresión de dispositivos médicos, sin embargo, tiene lugar poca mezcladura de los componentes de la masa fundida, y debería preferirse una mezcla en fusión peletizada a las mezclas simples en estado sólido de los pélets y/o gránulos constituyentes. Los expertos en técnica podrán determinar el crecimiento apropiado para mezclar los polímeros a fin de compensar la necesidad de
25 mezcladura íntima de los ingredientes componentes con el deseo de economía del proceso.

Los polímeros producidos pueden contener adicionalmente aditivos tales como agentes de deslizamiento, antibloqueo, antioxidantes, pigmentos, cargas, antiniebla, estabilizadores ultravioleta, antiestáticos, ayudantes de procesamiento de los polímeros, neutralizadores, lubricantes, agentes tensioactivos, pigmentos, tintes y agentes
30 nucleantes. Aditivos preferidos incluyen dióxido de silicio, sílice sintética, dióxido de titanio, polidimetilsiloxano, carbonato de calcio, estearatos metálicos, estearato de calcio, estearato de zinc, talco, BaSO₄, tierra de diatomeas, cera, negro de carbono, aditivos retardantes de la llama, resinas de peso molecular bajo, resinas de hidrocarburos, perlas de vidrio y análogos. Los aditivos pueden estar presentes en las cantidades típicamente eficaces bien conocidas en la técnica, tales como 0,001% en peso a 10% en peso.

En una realización, los polímeros descritos en esta memoria pueden tener un índice de fusión (MI) o (I₂) como se mide por ASTM-D-1238-E (190°C, peso de 2,16 kg) en el intervalo de 0,01 dg/min a 1000 dg/min.. En otras
35 realizaciones, el polímero puede tener un MI de 0,01 dg/min a 100 dg/min; de 0,1 dg/min a 80 dg/min en otras realizaciones; y de 0,5 dg/min a 70 dg/min en todavía otras realizaciones.

En una realización, los polímeros descritos en esta memoria pueden tener una ratio de índices de fusión (I₅/I₂) (I₅ se mide por ASTM-D-1238-G, a 190°, y peso de 5 kg) de 5 a 300. En otras realizaciones, el polímero puede tener una
40 ratio de índices de fusión de 10 a menos de 250; de 15 a 200 en otra realización; y de 20 a 180 en todavía otra realización. En otras realizaciones el polímero puede tener una ratio de índices de fusión de 15 a 30; de 10 a 40 en otra realización; y de 5 a 50 en todavía otra realización.

En una realización, los polímeros descritos en esta memoria pueden tener una ratio de flujo en fusión (MFR) (I₂/I₂, donde I₂ se mide por ASTM-D-1238-F, a 190° C, peso de 21,6 kg) de 5 a 300; de 10 a menos de 250 en otras
45 realizaciones; de 15 a 200 en todavía otras realizaciones, y de 20 a 180 en otra realización adicional. En otras realizaciones, los polímeros pueden tener una MFR de 15 a 30; de 10 a 40 en otra realización; y de 5 a 50 en otra realización adicional.

Los polímeros de la presente invención tienen una densidad aparente medida de acuerdo con ASTM-D-1895 (Método B) que, en una realización, es mayor que al menos 0,30 g por centímetro cúbico. En otra realización, la
50 densidad aparente de los polímeros está comprendida el intervalo de 0,30 a 0,50 gramos por centímetro cúbico.

Las poliolefinas pueden fabricarse luego en films, artículos moldeados, hojas, recubrimiento de alambres y cables, etcétera. Los films pueden formarse por cualquiera de los métodos convencionales conocidos en la técnica que incluyen extrusión, co-extrusión, laminación, soplado y colada. El film puede obtenerse por el proceso de film plano o
55 tubular, que puede ir seguido por orientación en una dirección uniaxial o en dos direcciones mutuamente perpendiculares en el plano del film en proporciones iguales o diferentes. La orientación puede ser de igual proporción en ambas direcciones o puede tener lugar en proporciones diferentes. Métodos particularmente preferidos para conformar los polímeros en films incluyen extrusión o coextrusión en una línea de film o de soplado en colada.

Las propiedades reológicas, métodos de procesamiento y aplicaciones comunes de uso final de las poliolefinas basadas en metaloceno se exponen, por ejemplo, en 2 METALLOCENE-BASED POLYOLEFINS 400-554 (John Scheirs & W. Kaminsky, eds. John Wiley & Sons, Ltd. 2000). Las composiciones de poliolefinas de la presente invención son adecuadas para artículos tales como films, fibras y telas no tejidas, artículos extruidos y moldeados.

5 Ejemplos de films incluyen films soplados o colados formados por coextrusión o por laminación útiles como film contraído, film pegado, film estirado, films de sellado, films orientados, empaquetado de bocadillos, bolsas de alta resistencia, sacos de comestibles, empaquetado de alimentos horneados y congelados, empaquetado de artículos médicos, revestimientos industriales, membranas, etcétera en aplicaciones de contacto con alimentos y sin contacto con alimentos, films agrícolas y hojas. Ejemplos de fibras incluyen hilado en fusión, hilado en solución y operaciones

10 de fibras sopladas en fusión para uso en forma tejida o no tejida a fin de fabricar filtros, telas de pañal, productos sanitarios, prendas médicas, geotextiles, etcétera. Ejemplos de artículos extruidos incluyen tuberías, tubos médicos, revestimientos de alambres y cables, tubos, geomembranas, y revestimientos de estanques. Ejemplos de artículos moldeados incluyen construcciones mono- y multi-estratificadas en forma de botellas, tanques, artículos huecos de gran tamaño, recipientes rígidos para alimentos y juguetes, etcétera.

15 Otros artículos deseables que pueden fabricarse a partir de y/o incorporar las poliolefinas de la presente invención incluyen componentes de automóviles, equipo de deportes, muebles de exteriores (v.g., muebles de jardín) y equipo de patios de recreo, patios de recreo, componentes de lanchas y embarcaciones acuáticas, y otros artículos de este tipo. Más particularmente, componentes de automoción incluyen equipos tales como parachoques, parrillas, partes de

20 de guarniciones, tableros de instrumentos y paneles de instrumentos, componentes exteriores de puertas y capota, deflectores aerodinámicos, parabrisas, tapacubos, cubiertas de espejos, paneles de carrocería, molduras protectoras laterales, y otros componentes interiores y exteriores asociados con automóviles, camiones, lanchas, y otros vehículos.

Artículos y mercancías útiles adicionales pueden formarse económicamente o incorporar las poliolefinas producidas por la práctica de la presente invención, con inclusión de: cajones de embalaje, recipientes, material de

25 empaquetamiento, material de laboratorio, esterillas para suelos de oficinas, portadores de muestras de instrumentación y ventanas de muestreo; recipientes de almacenamiento de líquidos para usos médicos tales como bolsas, morrales y botellas para almacenamiento e infusión intravenosa de sangre o soluciones; envoltura o contención de alimentos preservados por irradiación, otros dispositivos médicos con inclusión de kits de infusión, catéteres, y terapia respiratoria, así como materiales de empaquetamiento para dispositivos médicos y alimentos

30 que pueden estar irradiados por radiación gamma o ultravioleta con inclusión de bandejas, así como recipientes de líquidos almacenados, particularmente agua, leche, o zumos que incluyen servicios unitarios y recipientes de almacenamiento a granel.

Polietilenos útiles para las composiciones descritas en esta memoria pueden prepararse por una diversidad de métodos. La polimerización puede conducirse como procesos en fase de solución, y procesos en fase gaseosa.

35 Homopolímeros de etileno y copolímeros etileno- α -olefina útiles en esta invención pueden incluir polietilenos lineales que incluyen polietileno lineal de baja densidad (LLDPE, que tiene una densidad comprendida en el intervalo de 0,918 a 0,927 g/cc, como se determina de acuerdo con ASTM-D-792), polietileno de densidad media (MDPE, densidad de 0,927 a 0,940 g/cc), polietileno de alta densidad (HDPE, densidad mayor que 0,940), polietileno de densidad muy baja (VLDPE, densidad comprendida entre 0,900 y 0,918) y polietileno de densidad ultra-baja (ULDPE, densidad de 0,860 a 0,899 g/cc).

40

Los polímeros descritos en esta memoria tienen típicamente una ratio de peso molecular medio ponderal a peso molecular medio numérico (M_w/M_n) que va desde mayor que 1,5 a 5, particularmente mayor que 2 hasta 4,0, y más preferiblemente desde mayor que 2,2 hasta menor que 3,5.

Distribución de la Composición

45 La distribución de la composición de un copolímero etileno- α -olefina se refiere a la distribución del comonomero (ramificaciones de cadena corta) entre las moléculas que comprenden el polímero de polietileno. Los catalizadores Ziegler-Natta y catalizadores basados en cromo producen resinas con distribuciones de composición amplias (BCD). Estas resinas BCD Ziegler-Natta y basadas en cromo se caracterizan ulteriormente porque el contenido de comonomero disminuye con el peso molecular de las cadenas del polímero principal. Ciertos catalizadores de

50 metaloceno son capaces de producir resinas con distribuciones de composición estrechas (NCD), en las cuales el contenido de comonomero es aproximadamente uniforme entre las cadenas de polímero de pesos moleculares diferentes. Por ejemplo, la Patente U.S. Núm. 5.382.630 describe mezclas de interpolímeros lineales de etileno constituidas por componentes que pueden tener el mismo peso molecular pero diferentes contenidos de comonomero, o los mismos contenidos de comonomero pero diferentes pesos moleculares, o contenidos de comonomero que aumentan con el peso molecular (distribución ortogonal de la composición).

55

En una realización preferida, la distribución de la composición del copolímero es 50% o menos.

Ciertas ventajas de una distribución ortogonal amplia de la composición (BOCD) para propiedades físicas mejoradas con contenido bajo de extraíbles. (Véase, por ejemplo, por Kolb et al. en la METALLOCENE CONFERENCE 2004, mayo 13 2004 - Houston, Texas, USA; y Davey et al. en la SPE-Polyolefins 2002 International Conference, febrero

25-27, 2002 en Houston, TX; y Farley et al. en la SPE International Polyolefins 2005 Conference febrero 27 – marzo 2, 2005 en Houston, Texas).

BOCD se refiere a una distribución amplia de la composición en la que la mayor parte del comonomero está incorporada en las cadenas de polímero de peso molecular alto. La distribución de las ramificaciones de cadena corta puede medirse, por ejemplo, utilizando fraccionamiento por elución mediante aumento de temperatura (TREF) en conexión con un detector de dispersión de la luz (LS) para determinar el peso molecular medio ponderal de las moléculas eluidas de la columna TREF a una temperatura dada. La combinación de TREF y LS (TREF-LS) proporciona información acerca de la amplitud de la distribución de la composición y de si el contenido de comonomero aumenta, disminuye, o se mantiene uniforme a lo largo de las cadenas de diferentes pesos moleculares.

Los datos TREF-LS consignados en esta memoria se midieron utilizando un instrumento TREF de tamaño analítico (Polymerchar, España), con una columna de las dimensiones siguientes: diámetro interior (DI) 7,8 mm y diámetro exterior (DE) 9,53 mm, y una longitud de columna de 150 mm. La columna estaba llena de bolitas de acero. Se cargaron 0,5 ml de una solución del polímero al 6,4% (p/v) en ortodichlorobenceno (ODCB) que contenía 6 g de BHT/4 I en la columna y se enfrió desde 140°C a 25 °C a una tasa de enfriamiento de 1,0°C/min. Subsiguientemente, se bombeó ODCB a través de la columna a un caudal de 1,0 ml/min, y la temperatura de la columna se aumentó a una tasa de calentamiento constante de 2° C/min para eluir el polímero. La concentración de polímero en el líquido eluido se detectó por medida de la absorción a un número de onda de 2857 cm utilizando un detector infrarrojo. La concentración del copolímero etileno- α -olefina en el líquido eluido se calculó a partir de la absorción y se representó gráficamente en función de la temperatura. El peso molecular del copolímero etileno- α -olefina en el líquido eluido se midió por dispersión de la luz utilizando un detector de dispersión de luz Minidawn Tristar (Wyatt, CA, USA). El peso molecular se representó gráficamente también en función de la temperatura.

En ciertas realizaciones, los polímeros que se describen en esta memoria pueden tener una distribución amplia de composición, caracterizada porque el valor $T_{75} - T_{25}$ es mayor que 15, preferiblemente mayor que 20 y muy preferiblemente mayor que 25, en donde T_{25} es la temperatura a la cual se obtiene 25% del polímero eluido y T_{75} es la temperatura a la cual se obtiene 75% del polímero eluido en un experimento TREF como se describe en esta memoria. El polímero que se describe en esta memoria puede caracterizarse adicionalmente porque la distribución de la composición es ortogonal, definida por un valor M_{60}/M_{90} mayor que 1, preferiblemente mayor que 2 y muy preferiblemente mayor que 3, en donde M_{60} es el peso molecular de la fracción de polímero que se eluye a 60 °C en un experimento TREF-LS, y M_{90} es el peso molecular de la fracción de polímero que se eluye a 90 °C en un experimento TREF-LS como se describe en esta memoria.

Extraíbles en hexano por el método FDA

Las especificaciones de la FDA para envasado de alimentos requieren que el nivel de extraíbles en hexano sea inferior a 5,3% para uso general e inferior a 2,5% para aplicación de "ebullición en la bolsa". Si bien los productos de índice de fusión alto, densidad media a baja fabricados con catalizadores Z-N satisfacen típicamente el primer requerimiento, a menudo por cambio de densidad y/o cambio del tipo de comonomero, sus propiedades intrínsecas dificultan el umbral de 2,5%. Los metalocenos descritos en esta memoria pueden ser capaces de suministrar productos en una amplia gama de indicaciones de fusión y densidades sin limitación alguna de la FDA relacionada con los niveles de extraíbles en hexano, con inclusión de la restricción más severa de "ebullición en la bolsa". En algunas realizaciones, las resinas descritas en esta memoria pueden tener un contenido extraíble en hexano menor que 2% de acuerdo con el método FDA (véase 21 C.F.R. § 177.1520, revisado en fecha 1 de abril 2005, para detalles acerca del método FDA y requerimientos para contacto con alimentos, repetido y durante la cocción).

En otras realizaciones, el contenido de extraíbles en hexano puede ser menor que 1,75%; menor que 1,5% en otras realizaciones; y menor que 1,4% en todavía otras realizaciones.

Punto de fusión (segunda fusión)

En algunas realizaciones, los copolímeros etileno / α -olefina pueden tener uno o más puntos de fusión en los que el punto de fusión más alto (T_{\max} segunda fusión) como se determina por Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC) y la densidad del copolímero satisfacen la relación siguiente:

$$T_{\max \text{ segunda fusión}} \text{ mayor que } D \cdot 398 - 245,$$

en donde D es la densidad del copolímero.

En otras realizaciones, los copolímeros etileno/ α -olefina pueden tener uno o más puntos de fusión en donde el punto de fusión más alto (T_{\max} segunda fusión) como se determina por Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC) y la densidad del copolímero satisfacen la relación siguiente:

$$T_{\max \text{ segunda fusión}} \text{ mayor que } D \cdot 398 - 242,$$

en donde D es la densidad del copolímero.

Punto de fusión (Primera fusión)

En algunas realizaciones, los copolímeros etileno/ α -olefina pueden tener uno o más puntos de fusión en donde el punto de fusión más alto (T_{\max} primera fusión) como se determina por Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC) y la densidad del copolímero satisfacen la relación siguiente:

5 T_{\max} primera fusión mayor que $D \cdot 398 - 245$

en donde D es la densidad del copolímero.

En algunas realizaciones, los copolímeros etileno/ α -olefina pueden tener uno o más puntos de fusión en donde el punto de fusión más alto (T_{\max} primera fusión) como se determina por Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC) y la densidad del copolímero satisfacen la relación siguiente:

10 T_{\max} primera fusión mayor que $D \cdot 398 - 242$,

en donde D es la densidad del copolímero.

Por ejemplo, las medidas DSC pueden hacerse en un Sistema de Análisis Térmico Perkin Elmer System 7. Los datos consignados son T_{\max} de los datos de primera fusión (T_{\max} primera fusión) y T_{\max} de los datos de segunda fusión (T_{\max} segunda fusión), respectivamente. Para obtener el valor T_{\max} primera fusión, se calienta una Muestra de gránulos del reactor a una tasa programada de 10°C/min hasta una temperatura superior a su intervalo de fusión. Para obtener el valor T_{\max} segunda fusión, se calienta la Muestra a una tasa programada de 10 °C/min hasta una temperatura superior a su intervalo de fusión, se enfría a una tasa programada de 10 °C/min hasta una temperatura inferior a su intervalo de cristalización, y se calienta de nuevo a una tasa programada de 10 °C/min, siendo los datos consignados los del recalentamiento (segunda fusión).

15
20
25
Valores aproximados para la temperatura de punto de fusión pico, T_{\max} segunda fusión, de varios polietilenos catalizados por metaloceno disponibles comercialmente, para combinaciones dadas de densidad y flujo en fusión, se muestran en la Tabla 1 siguiente. El valor T_{\max} segunda fusión de un polietileno disponible comercialmente producido con un catalizador de metaloceno variará dependiendo del punto de fusión y la densidad del polímero. Por ejemplo, un polietileno de metaloceno catalizado por metaloceno disponible comercialmente que tiene una densidad de 0,912 g/cc y un índice de fusión (I_2) de 1,0 dg/min tendrá una temperatura de punto de fusión pico de aproximadamente 116 °C. Un polímero de densidad más alta tendrá generalmente un punto de fusión mayor.

Tabla 1. Temperaturas de fusión pico de grados de polietileno catalizados por metaloceno con ligando voluminoso disponibles comercialmente

| Densidad | Índice de Fusión (I_2) | Temperatura Pico de Punto de Fusión, T_{\max} segunda fusión |
|----------|----------------------------|--|
| g/cc | dg/min | aproximada, °C |
| 0,912 | 1,0 | 116 - 117 |
| | 3,5 | 112 - 113 |
| | 12,0 | 109 - 110 |
| 0,915 | 1,0 | 116 - 117 |
| 0,918 | 1,0 | 118 - 119 |
| | 1,25 | 118 - 119 |
| | 1,5 | 118 - 119 |
| | 2,0 | 117 - 118 |
| | 2,7 | 116 - 117 |
| | 3,5 | 113 - 114 |

| Densidad | Índice de Fusión (I_2) | Temperatura Pico de Punto de Fusión, T_{\max} segunda fusión |
|----------|----------------------------|--|
| | 4,5 | 113 - 114 |
| 0,923 | 1,0 | 121 - 122 |
| 0,927 | 1,3 | 121 - 122 |

Se ha encontrado que los puntos de fusión de los copolímeros etileno- α -olefina descritos en esta memoria y producidos utilizando ciertos catalizadores de metaloceno de inventiva aquí descritos, son sustancialmente mayores que grados de copolímero similares producidos con diversos otros catalizadores de metaloceno, donde los grados de copolímero comparados tienen dianas de producción sustancialmente idénticas, con inclusión de flujo en fusión y densidad. Por ejemplo, en algunas realizaciones, un polietileno de tipo metaloceno que tiene una densidad de 0,927 o menos puede tener un punto de fusión de 123 °C o mayor; 124 °C o mayor en otras realizaciones; y 125 °C o mayor en todavía otras realizaciones. En otras realizaciones, un polietileno de tipo metaloceno que tiene una densidad de 0,918 g/cc o menos puede tener un punto de fusión de 119 °C o mayor; 120° C o mayor en otras realizaciones; 121 °C o mayor en otras realizaciones; y 122 °C o mayor en todavía otras realizaciones.

En ciertas realizaciones, se ha encontrado que los grados de polietileno producidos con catalizadores de metaloceno descritos en esta memoria tienen un punto de fusión aproximadamente 5 °Celsius (5°C) mayor que grados producidos con metaloceno comparables, tales como los que están disponibles comercialmente o se describen en la Tabla 1 anterior. Por ejemplo, un polietileno producido con un catalizador de metaloceno, que tiene un índice de fusión de aproximadamente 1,0 dg/min y una densidad de aproximadamente 0,915 g/cc tendrá un valor T_{\max} segunda fusión de aproximadamente 116 °C, como se Muestra anteriormente en la Tabla 1, mientras que un polietileno comparable producido con realizaciones de los catalizadores de metaloceno descritos en esta memoria puede tener un valor T_{\max} segunda fusión inesperadamente alto, 121 °C.

En otras realizaciones, se ha encontrado que los grados de polietileno producidos con realizaciones de los catalizadores de metaloceno descritos en esta memoria tienen un punto de fusión como se mide por DSC primera fusión de los gránulos de reactor que es aproximadamente 10 grados Celsius (10 °C) mayor que los grados producidos con metaloceno comparables, tales como los que están disponibles comercialmente o se describen en la Tabla 1 anterior.

En otras realizaciones adicionales, se ha encontrado que los grados de polietileno producidos con realizaciones de los catalizadores de metaloceno descritos en esta memoria tienen un comienzo del pico de fusión principal como se mide por DSC primera fusión de los gránulos de reactor que es más de aproximadamente 10 grados Celsius (10 °C) mayor que los grados producidos con metaloceno comparables, tales los que están disponibles comercialmente o se describen en la Tabla 1 anterior.

En ciertas realizaciones, se ha encontrado que la resina y los films resultantes producidos a partir de grados de polietileno producidos con realizaciones de los catalizadores de metaloceno descritos en esta memoria, que tienen un punto de fusión más alto (primera fusión o segunda fusión) que grados catalizados con metaloceno comparables, tienen propiedades que son sustancialmente idénticas a las de los grados catalizados por metaloceno.

En otras realizaciones, se ha encontrado que los films producidos a partir de los grados de polietileno producidos con realizaciones de los catalizadores de metaloceno descritos en esta memoria, que tienen una temperatura de fusión más alta (primera o segunda fusión) que grados catalizados con metaloceno comparables, poseen propiedades sustancialmente mejoradas comparadas con los films producidos a partir de grados catalizados con metaloceno comparables. En algunas realizaciones, los films producidos a partir de los grados de polietileno descritos en esta memoria pueden tener una resistencia al desgarro MD de 46 kN/m (120 g/mil) o mayor. En otras realizaciones, los films producidos pueden tener una resistencia al desgarro MD de 77 kN/m (200 g/mil) o mayor; 96 kN/m (250 g/mil) o mayor en otras realizaciones; 115 kN/m (300 g/mil) o mayor en otras realizaciones; 134 kN/m (350 g/mil) o mayor en otras realizaciones; 154 kN/m (400 g/mil) o mayor en otras realizaciones; y 192 kN/m (500 g/mil) o mayor en todavía otras realizaciones.

En algunas realizaciones, los films producidos a partir de los grados de polietileno descritos en esta memoria pueden tener una resistencia al impacto de dardo de 134 kN/m (350 g/mil) o mayor. En otras realizaciones, los films producidos pueden tener una resistencia al impacto de dardo de 154 kN/m (400 g/mil) o mayor; 192 kN/m (500 g/mil) o mayor en otras realizaciones; y 231 kN/m (600 g/mil) o mayor en todavía otras realizaciones.

En algunas realizaciones, los films producidos a partir de los grados de polietileno descritos en esta memoria pueden tener una temperatura de iniciación del termosellado de 90 °C o menos. En otras realizaciones, los films producidos pueden tener una temperatura de iniciación del termosellado de 85 °C o menos; 82 °C o menos en otras realizaciones; y 80 °C o menos en todavía otras realizaciones.

En algunas realizaciones, los films producidos a partir de los grados de polietileno descritos en esta memoria pueden tener un módulo secante al 1% de 103 MPa (15.000 psi) o mayor. En otras realizaciones, los films producidos pueden tener un módulo secante al 1% de 137 MPa (20.000 psi) o mayor; 172 MPa (25.000 psi) o mayor en otras realizaciones; 200 MPa (29.000 psi) o mayor en todavía otras realizaciones.

- 5 En algunas realizaciones, los films producidos a partir de los grados de polietileno descritos en esta memoria pueden tener una fuerza de adhesión en caliente a 90°C de 6 N/25 mm o mayor; 8 N/25 mm o mayor en otras realizaciones; y 10 N/25 mm o mayor en todavía otras realizaciones. En algunas realizaciones, los films producidos a partir de los grados de polietileno descritos en esta memoria pueden tener una fuerza de adhesión en caliente a 85° C de 6 N/25 mm o mayor; 8 N /25 mm o mayor en otras realizaciones; y 10 N/25 mm o mayor en todavía otras realizaciones.
- 10 En algunas realizaciones, los films producidos a partir de los grados de polietileno descritos en esta memoria pueden tener una fuerza de adhesión en caliente a 80°C de 6 N/25 mm o mayor; 8 N/25 mm o mayor en otras realizaciones; y 10 N/25 mm o mayor en otras realizaciones.

- 15 En algunas realizaciones, los films producidos a partir de los grados de polietileno descrito en esta memoria puede tener una fuerza de adhesión en caliente máxima a 90°C de 15 N/25 mm; 16 N/25 mm en otras realizaciones; y 17 N/25 mm en todavía otras realizaciones. En algunas realizaciones, los films producidos a partir de los grados de polietileno descrito en esta memoria puede tener una fuerza de adhesión en caliente máxima a 85° C de 15 N/25 mm; 16 N/25 mm en otras realizaciones; y 17 N/25 mm o mayor en todavía otras realizaciones. En algunas realizaciones, los films producidos a partir de los grados de polietileno descritos en esta memoria puede tener una fuerza de adhesión en caliente máxima a 80 °C de 15 N/25 mm; 16 N/25 mm en otras realizaciones; y 17 N /25 mm en todavía otras realizaciones.
- 20

- En otras realizaciones, los films producidos pueden tener ventajosamente dos o más valores mejorados para las propiedades arriba descritas. Por ejemplo, en algunas realizaciones, los films producidos a partir de los polímeros descritos en esta memoria pueden tener una resistencia al desgarro MD de 77 kN/m (200 g/mil) o mayor, una resistencia al impacto de dardo de 192 kN/m (500 g/mil) o mayor, y una temperatura de iniciación del termosellado de 85 °C o menos, donde el copolímero satisface además la relación siguiente entre punto de fusión y densidad: $T_{\text{max primera fusión}} \text{ mayor que } D^*398-242$. El polímero puede tener también una fuerza de adhesión en caliente, fuerza máxima de adhesión en caliente, módulo secante al 1%, u otras propiedades como se han descrito arriba. En otras realizaciones, mezclas que incorporan los polímeros descritos en esta memoria pueden utilizarse ventajosamente en films que tienen dos o más de los valores mejorados para las propiedades arriba descritas.
- 25

- 30 Estas temperaturas sorprendentemente altas de punto de fusión pico pueden mejorar ventajosamente la procesabilidad y las propiedades finales de los polímeros resultantes. Realizaciones más específicas de los sistemas catalíticos y análisis de los productos se ilustrarán por los ejemplos que siguen.

Ejemplos

Ejemplo 1: Punto de Fusión DSC Más Alto (segunda fusión)

- 35 Dos grados de polietileno producidos con realizaciones del catalizador de metaloceno descrito en esta memoria se compararon con un polietileno de metaloceno disponible comercialmente de índice de fusión y densidad similares, como se describe en la Tabla 2. La Muestra 1 y la Muestra 2 se prepararon ambas utilizando [bis(n-propil-ciclopentadienil) hafnio-dimetilo]. La Muestra 1 se produjo a una temperatura del reactor de 75 °C; la Muestra 2 a 80 °C. La Muestra Comparativa 1 (CS1) se preparó utilizando bis(1-metil-3-butil-ciclopentadienil)circonio dicloruro a una temperatura del reactor de aproximadamente 80 °C.
- 40

Tabla 2

| Muestra | Índice de Fusión, I_2 | Densidad | Temperatura de Reacción | T_{max} DSC segunda fusión |
|---------|-------------------------|----------|-------------------------|-------------------------------------|
| | Dg/min | g/cc | °C | °C |
| 1 | 1,16 | 0,9145 | 75 | 121 |
| 2 | 1,05 | 0,9137 | 80 | 121 |
| CS1 | 1,08 | 0,9145 | 80 | 116 |

- 45 En FIG.1 se comparan curvas DSC de 3 muestras de polietileno. La temperatura de fusión pico para la Muestra CS1 era aproximadamente 116 °C, mientras que la temperatura de fusión pico para la Muestra 1 y la Muestra 2 eran ambas aproximadamente 121 °C. La Muestra 1 y la Muestra Comparativa 1 tenían densidades idénticas e índices de

fusión similares, produciéndose la Muestra 1 a una temperatura de reacción más baja. La Muestra 2 y la Muestra Comparativa 1 se produjeron en condiciones del reactor similares, teniendo la Muestra 2 una densidad más baja y un punto de fusión más alto. El mayor punto de fusión para índices de fusión más altos y menor temperatura del reactor puede atribuirse por tanto al catalizador y la distribución de composición resultante.

5 Ejemplo 2: Punto de fusión DSC más alto (primera fusión) y Comienzo de Fusión (primera fusión)

10 Cuatro grados de polietileno producidos con realizaciones del catalizador de metalloceno descrito en esta memoria se compararon con dos polietilenos producidos con metalloceno disponibles comercialmente de índice de fusión y densidad similares, como se describe en la Tabla 3. Las muestras 3 a 6 se prepararon cada una utilizando [bis(n-propil-ciclopentadienil) hafnio-dimetilo]. La Muestra 5 se preparó en modo condensado con isopentano presente en el reactor. La Muestra 6 se preparó sin agente de condensación presente en el reactor. Las muestras Comparativas 2 y 3 (CS2 y CS3, EXCEED™ 1012 y EXCEED™ 1018, respectivamente, son grados comerciales disponibles de ExxonMobil Chemicals).

Tabla 3

| Muestra | Temp. Reactor | Índice de Fusión, I_2 | Densidad | T_{\max} primera fusión | Comienzo de fusión de la primera fusión DSC |
|---------|---------------|-------------------------|----------|---------------------------|---|
| | °C | Dg/min | g/cc | °C | °C |
| 3 | 75°C | 1,0 | 0,9133 | 121,7 | 112,5 |
| 4 | 80°C | 0,97 | 0,9129 | 121,19 | 108,4 |
| 5 | 80°C | 0,6 | 0,919 | 124,08 | 111,7 |
| 6 | 80°C | 0,87 | 0,921 | 123,74 | 111,8 |
| CS2 | 80°C | 1,08 | 0,912 | 100,19 | 92,2 |
| CS3 | 80°C | 1,0 | 0,918 | 109,71 | 99,3 |

15 FIG. 2 presenta las curvas de fusión DSC, primera fusión, para las muestras 3-6, CS2, y CS3. La temperatura de fusión pico (primera fusión), T_{\max} primera fusión, para los gránulos de reactor de CS2 y CS3 era aproximadamente 100,19 °C y 109,71 °C, respectivamente, mientras que T_{\max} primera fusión para los gránulos de reactor de las muestras 3 a 6 eran al menos 14 grados más altas para una densidad dada. El comienzo de fusión para CS2 y CS3 era aproximadamente 92,2 y 99,3, respectivamente, mientras que el comienzo de fusión para las muestras 3 a 6 era al menos 108,4°, aproximadamente al menos 9 grados más alta para una densidad dada.

20 Ejemplo 3: la Tabla 4 compara LAS propiedades de film de una resina de metalloceno producida con una realización del catalizador de metalloceno descrito en esta memoria, Muestra 7, con las propiedades de film de una resina de metalloceno comparable disponible comercialmente, Muestra Comparativa 4 (CS4, EXCEED™ 1018). La Muestra 7 se produjo utilizando [bis(n-propil-ciclopentadienil) hafnio-difluoruro].

25 Cada una de las resinas granulares se mezcló en seco con 500 ppm de Irganox 1076, 2000 ppm de Weston 399 (disponibles ambos de Ciba Chemicals) y 800 ppm de FX5920A (ayudante de procesamiento disponible de Dynamar) utilizando un mezclador de doble cono. La peletización de las resinas se llevó a cabo en un extrusor de doble tornillo Werner & Pfleiderer ZSK de 57 mm. La tasa de producción fue 68,1 kg/h (150 libras/hora) y la temperatura de fusión era aproximadamente 210°C.

30 Para producir el film, las resinas se extrudieron en film utilizando una línea de film soplado Battenfield Gloucester de 63,5 mm (2,5 pulgadas) (L/D 30:1) equipada con una matriz oscilante de 15,24 mm (6 pulgadas) y un anillo de refrigeración por aire Future Design. La tasa de producción era 3,36 kg/mm (188 libras/pulgada) (o 7 g/mm/mm (10 libras/pulgada/pulgada) de circunferencia de matriz). La temperatura de la matriz era 200 °C.

Tabla 4

| Muestra | 7 | CS4 |
|--|------------|--------------------|
| Grado | Film LLDPE | Film EXCEED 1018CA |
| Temperatura del Reactor | 85 | 80 |
| MI (I ₂) | 0,95 | 1,00 |
| HLMI (I ₂₁) | 19,06 | 15,8 |
| MFR (I ₂₁ /I ₂) | 20,1 | 15,8 |
| Densidad de la Resina(g/cc) | 0,9180 | 0,9200 |
| Calibre Mic (µm) | 19,30 | 19,30 |
| Fluencia a la tracción (mPa) MD | 8,96 | 9,58 |
| Fluencia a la tracción (mPa) TD | 9,51 | 9,58 |
| Tracción Máxima (mPa) MD | 70,83 | 63,25 |
| Tracción Máxima (mPa) TD | 50,23 | 57,53 |
| Elongación Máxima (%) MD | 370 | 410 |
| Elongación Máxima (%) TD | 590 | 630 |
| Secante al 1% (MPa) MD | 178,24 | 176,94 |
| Secante al 1% (mPa) TD | 210,51 | 197,95 |
| Fuerza de Perforación (kN/m) | 3150,00 | 2730,00 |
| Energía de Perforación (kJ/m) | 237,63 | 201,14 |
| Desgarro Elmendorf (kN/m) MD | 123,20 | 119,35 |
| Desgarro Elmendorf (kN/m) TD | 180,95 | 177,10 |
| Caída de Dardo (Método A) (kN/m) | 361,90 | 234,85 |

Los datos de resina y film se tuvieron de acuerdo con los protocolos de ensayo siguientes:

Índice de fusión (MI) (g/10 min): ASTM D-1238, condición 190°C;

5 Densidad (g/cc): ASTM-D-4703-03 y ASTM-D-1505;

ES 2 484 043 T3

Impacto de Caída de Dardo F50 (kN/m) ((g/mil)): ASTM D-1709 A;

Desgarro Elmendorf (kN/m) ((g/mil)): ASTM D-1922;

Fuerza de adhesión en caliente (N/25 mm): ASTM F-1921

Módulo Secante (1%) (MPa) ((psi)): ASTM D-882;

5 Fluencia a la tracción (MPa) ((psi)): ASTM D-882;

Tracción Máxima (MPa) ((psi)): ASTM D-882;

Elongación Máxima (%): ASTM D-882

La Muestra 7 tiene un balance similar de resistencia al desgarro MD, resistencia al impacto de dardo y módulo secante al 1% comparada con CS4.

- 10 Ejemplo 4: La Tabla 5 compara las propiedades de film de una resina de metaloceno producida con una realización del catalizador de metaloceno descrito en esta memoria, Muestra 8, con las propiedades de film de una resina catalizada por metaloceno disponible comercialmente y comparable, Muestra Comparativa 5 (CS5, EXCEED™ 1018). La Muestra 8 se produjo también utilizando [bis(n-propil-ciclopentadienil)hafnio-difluoruro]. La producción de film era la misma que se describe en el Ejemplo 3. Los datos de resina y film se obtuvieron de acuerdo con los
- 15 protocolos de ensayo descritos en el Ejemplo 3. La Muestra 8 tiene un balance excelente de resistencia al desgarro MD, resistencia al impacto de dardo y módulo secante al 1% comparada con CS5.

Tabla 5

| Muestra | 8 | CS5 |
|---------------------------------|------------|--------------------|
| Grado | Film LLDPE | Film EXCEED 1018CA |
| Temperatura del Reactor | 77 | 80 |
| MI (12) | 0,95 | 1,00 |
| HLMI (12 1) | 32,63 | 15,8 |
| MIR (I21/I2) | 34,3 | 15,8 |
| Densidad de la Resina (g/cc) | 0,9212 | 0,9200 |
| Calibre Mic (µm) | 20,07 | 19,30 |
| Fluencia a la tracción (mPa) MD | 10,47 | 9,58 |
| Fluencia a la tracción (mPa) TD | 11,78 | 9,58 |
| Tracción Máxima (mPa) MD | 64,42 | 63,25 |
| Tracción Máxima (mPa) TD | 44,44 | 57,53 |
| Elongación Máxima (%) MD | 320 | 410 |
| Elongación Máxima (%) TD | 620 | 630 |
| Secante al 1% (mPa) MD | 215,17 | 176,94 |
| Secante al 1% (mPa) TD | 283,04 | 197,95 |

| | | |
|----------------------------------|---------|---------|
| Fuerza de Perforación (kN/m) | 2730,00 | 2730,00 |
| Energía de Perforación (kJ/m) | 201,14 | 201,14 |
| Desgarro Elmendorf (kN/m) MD | 211,75 | 119,35 |
| Desgarro Elmendorf (kN/m) TD | 215,60 | 177,10 |
| Caída de Dardo (Método A) (kN/m) | 211,75 | 234,85 |

5 Como se ilustra en los ejemplos 3 y 4 anteriores, si bien la temperatura de fusión pico de las resinas producidas con realizaciones del metaloceno descrito en esta memoria es sustancialmente mayor que la de las resinas producidas con metaloceno típicas, pueden seleccionarse las condiciones del reactor de tal modo que las propiedades clave del film y la resina sean sustancialmente idénticas o estén mejoradas sustancialmente con respecto a las de las resinas producidas con metaloceno típicas.

10 Ejemplo 5. La Tabla 6 compara las propiedades de film de resinas de metaloceno producidas con una realización del catalizador de metaloceno descrito en esta memoria, muestras 9-12, con las propiedades de film de una resina catalizada por metaloceno comparable disponible comercialmente, Muestra Comparativa 6 (CS6, EXCEED™ 1012 CA). Las muestras 9-12 se produjeron también utilizando [bis(n-propil-ciclopentadienil)hafnio difluoruro]. La producción de film era la misma que se ha descrito arriba en el Ejemplo 3. Los datos de resina y film se tuvieron de acuerdo con los protocolos de ensayo descritos arriba en el Ejemplo 3.

15 Las medidas de termosellado y adhesión en caliente se realizaron de acuerdo con el procedimiento siguiente. Los films se acondicionaron para medidas de termosellado y adhesión en caliente envejeciendo las muestras durante al menos 40 horas a 23 °C y 50% de humedad antes del ensayo. Se utilizó un instrumento Heatsealer (modelo PC, disponible de Theller) para medir las características de termosellado de los films. Las muestras se cortaron en hojas de 20,3 cm por 15,2 cm (8 pulgadas por 6 pulgadas) y se estratificaron entre hojas de Milar de tal modo que las superficies interiores de los films soplados estuvieran en contacto. El sellado se creó poniendo los films cubiertos de Milar entre barras de sellado de 12,7 cm (5 pulgadas) de longitud y se aplicó una presión de 0,5 MPa (73 psi) durante 1,0 segundos. Los sellos se crearon a temperaturas comprendidas entre 75 °C y 150° C, y la longitud de sellado era aproximadamente 25,4 mm (1 pulgada). Los sellados térmicos se envejecieron luego durante un mínimo de 24 horas a 23 °C y 50% de humedad, y la fuerza de sellado se midió a una tasa de 508 mm/min (20 pulgadas/min). Se generaron curvas de adhesión en caliente en un aparato de ensayos de adhesión en caliente de J&B Instruments utilizando muestras de film de 15 mm de anchura respaldadas con una cinta de PET de 50 mm de espesor. El tiempo y la presión de sellado eran 0,5 segundos y 0,5 MPa, respectivamente. La fuerza de sellado se midió después de un tiempo de retardo de 0,4 segundos a una tasa de 200 mm/min.

Tabla 6

| Muestra | 9 | 10 | 11 | 12 | CS6 |
|---|------------|------------|------------|------------|---------------|
| Grado | Film VLDPE | Film VLDPE | Film VLDPE | Film VLDPE | EXCEED 1012CA |
| MI (I2) MI (I2) | 0,71 | 1,03 | 0,97 | 1,05 | 1,08 |
| MIR (I21/I2) | 32,7 | 32,4 | 25,9 | 25,6 | 16,1 |
| Densidad de la Resina (g/cc) | 0,9132 | 0,9133 | 0,9129 | 0,9137 | 0,9145 |
| T ₇₅ -T ₂₅ (Resina) | 34,8 | 34,2 | 28,1 | 26,9 | 13,5 |
| M ₆₀ /M ₉₀ (Resina) | 4,76 | 4,37 | 4,18 | 3,81 | 0,95 |
| Temp. Pico de Fusión del Film / °C | 120,64 | 121,13 | 120,3 | 120,13 | 110,15 |
| Calibre del Film (µm) | 25,15 | 24,89 | 25,15 | 25,65 | 25,15 |
| Tracción Máxima (MPa) MD | 64,56 | 63,25 | 66,56 | 66,97 | 68,69 |
| Tracción Máxima (MPa) TD | 57,19 | 54,09 | 60,08 | 59,74 | 59,60 |
| Elongación Máxima (%) MD | 390 | 460 | 430 | 490 | 520 |
| Elongación Máxima (%) TD | 620 | 610 | 590 | 600 | 590 |
| Secante al 1% (MPa) MD | 145,24 | 138,49 | 132,77 | 138,42 | 123,40 |
| Secante al 1% (MPa) TD | 182,59 | 165,84 | 145,72 | 150,89 | 133,60 |
| Fuerza de Perforación (kN/m) | 2063,25 | 1855,00 | 2082,50 | 1785,00 | 1767,50 |
| Energía de Perforación (kJ/m) | 171,33 | 156,64 | 197,14 | 160,20 | 155,31 |
| Desgarro Elmendorf (kN/m) MD | 80,85 | 84,70 | 84,70 | 88,55 | 88,55 |
| Desgarro Elmendorf (kN/m) TD | 138,60 | 138,60 | 127,05 | 134,75 | 130,90 |
| Caída de Dardo (Método A) (kN/m) | 292,60 | 311,85 | 288,75 | 257,95 | 227,15 |
| Inicio del Termosellado (°C) | 75 | 75 | Sin datos | 75 | 85 |
| Fuerza Máxima de Adhesión en Caliente (N/25 mm) | 18,00 | 16,72 | Sin datos | 16,51 | 15,94 |
| Temp. de Adhesión en Caliente a 6 N/25 mm | 81 | 77 | Sin datos | 81 | 92 |

| Muestra | 9 | 10 | 11 | 12 | CS6 |
|--|------|-----------|-----------|-----------|------|
| Ventana de Adhesión en Caliente a 6 N/25 mm | 26 | Sin datos | Sin datos | 26 | 17 |
| Turbidez (%) | 13,1 | 23,7 | 12,3 | 13,6 | 5,9 |
| Transparencia (%) | 98,0 | 93,6 | 97,6 | 97,3 | 98,9 |
| Extraíbles en Hexano (%) | 0,46 | 0,65 | 0,46 | Sin datos | 0,41 |

Las resinas descritas en esta memoria exhiben un BOCD evidenciado por valores $T_{75} - T_{25}$ mayores que 20 y valores M_{60}/M_{90} mayores que 1, mientras que la resina Comparativa CS6 exhibe una distribución de composición estrecha indicada por un valor $T_{75} - T_{25}$ menor que 20 y una distribución homogénea de la distribución de comonomeros a lo largo de los diferentes pesos moleculares indicada por un valor M_{60}/M_{90} próximo a 1. Las figuras 9-13 representan gráficamente los datos TREF-LS de las resinas utilizadas para producir las muestras 9, 10, 11, 12 y CS6, ilustrando adicionalmente la naturaleza BOCD de las resinas descritas en esta memoria.

FIG. 3 presenta las curvas de fusión DSC, primera fusión, para las muestras 9-12, y CS6. La temperatura de fusión pico (primera fusión), T_{\max} primera fusión, para el film producido a partir de la resina de CS6 era aproximadamente 110,15° C, mientras que T_{\max} primera fusión, para el film producido a partir de las resinas BOCD de las muestras 9 a 12 eran al menos aproximadamente 10 grados mayores para una densidad similar. El comienzo de la fusión para las muestras 9 a 12 era también mayor que el comienzo de la fusión para CS6.

FIG. 4 compara gráficamente los resultados experimentales de fuerza de adhesión en caliente para las muestras 9, 10, y 12 con los resultados para CS6, presentando la fuerza de adhesión en caliente en función de la temperatura. Los datos numéricos de fuerza de adhesión en caliente proporcionados en la Tabla 6 y la representación gráfica presentada en FIG. 4 indican que los films producidos a partir de las resinas BOCD descritas en esta memoria pueden dar como resultado fuerza de adhesión en caliente aumentada, fuerza de adhesión en caliente máxima mejorada, y/o una ventana de temperatura de adhesión en caliente aumentada para una fuerza de 6 N.

FIG. 5 presenta la fuerza de termosellado en función de la temperatura para las muestras 9, 10, 12 y CS6. FIG. 5 y los valores numéricos de la Tabla 6 demuestran que los films producidos a partir de las resinas BOCD descritas en esta memoria exhiben una temperatura de iniciación del termosellado que es aproximadamente 10°C más baja que la temperatura de iniciación del termosellado de la Muestra Comparativa, CS6.

La rigidez de los films producidos a partir de las resinas BOCD descritas en esta memoria se incrementa al menos en un 5% como se evidencia por el módulo secante al 1%.

El contenido de extraíbles en hexano de los films de las resinas BOCD es ventajosamente bajo y cumple el requerimiento de la FDA del método 21 C.F.R. 177.1520 de menos de 2%.

Las resinas descritas en esta memoria producen films que exhiben varias propiedades ventajosamente mejoradas con respecto a las resinas catalizadas por metaloceno comparables disponibles comercialmente, por ejemplo, tales como temperatura de fusión aumentada, temperatura de iniciación del termosellado más baja, fuerza de adhesión en caliente mejorada, rigidez mejorada y contenido bajo de extraíbles en hexano, entre otras. Para ilustrar estas ventajas, si la distribución de la composición fuese amplia pero no ortogonal, el contenido de extraíbles en hexano puede aumentarse hasta niveles inaceptables y la temperatura de iniciación de la adhesión en caliente y el termosellado pueden aumentarse desventajosamente. Si la distribución de la composición fuese demasiado estrecha, el punto de fusión puede reducirse y la temperatura de iniciación de la adhesión en caliente y el termosellado pueden aumentarse desventajosamente.

Ejemplo 6. La Tabla 7 compara las propiedades de film de mezclas de resinas de metaloceno BOCD producidas con una realización del catalizador de metaloceno descrito en esta memoria, muestras 13-16, con las propiedades de film de una resina catalizada por metaloceno comparable disponible comercialmente, Muestra Comparativa 7 (CS7, EXCEED™ 1012CA). Las mezclas de polímero se componían de 25% de las resinas descritas en el Ejemplo 5 con 5% LD 200.48 (un polietileno de baja densidad disponible de Exxon). La producción de film era la misma que se ha descrito arriba en el Ejemplo 3. Se obtuvieron los datos de resina y film de acuerdo con los protocolos de test descritos arriba en el Ejemplo 3. Las propiedades de termosellado y adhesión en caliente se midieron como se describe en el Ejemplo 5.

Tabla 7

| Muestra | 13 | 14 | 15 | 16 | CS7 |
|--|----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|----------------|
| Composición de la Mezcla | Muestra 9 + 5% LD200 | Muestra 10 + 5% LD200 | Muestra 11 + 5% LD200 | Muestra 11 + 5% LD200 | CS6 + 5% LD200 |
| Temp. Pico de Fusión del Film / °C | 120,30 | 120,47 | 119,63 | 120,13 | 110,15 |
| Calibre del Film (µm) | 25,40 | 25,65 | 24,89 | 25,15 | 25,40 |
| Tracción (MPa) | | | | | |
| Final MD | 66,56 | 66,35 | 66,01 | 60,15 | 68,62 |
| Tracción Máxima (MPa) TD | 54,57 | 55,46 | 60,08 | 54,43 | 63,11 |
| Elongación Máxima (%) | 400 MD | 450 | 450 | 460 | 530 |
| Elongación Máxima (%) TD | 610 | 590 | 620 | 590 | 660 |
| Secante al 1% (MPa) MD | 161,29 | 158,88 | 149,38 | 148,00 | 139,73 |
| Secante al 1% (MPa) TD | 240,32 | 231,99 | 205,80 | 207,77 | 170,11 |
| Fuerza de Perforación (kN/m) | 2112,25 | 2065,00 | 2047,50 | 1785,00 | 1627,50 |
| Energía de Perforación (kJ/m) | 187,12 | 177,56 | 194,91 | 145,29 | 133,95 |
| Desgarro Elmendorf (kN/m) MD | 46,20 | 57,75 | 73,15 | 77,00 | 80,85 |
| Desgarro Elmendorf (kN/m) TD | 138,60 | 150,15 | 138,60 | 154,00 | 154,00 |
| Caída de Dardo (Método A) (kN/m) | 319,55 | 234,85 | 269,50 | 257,95 | 165,55 |
| Inicio del Termosellado (°C) | 75 | 75 | Sin datos | 80 | 90 |
| Fuerza Máxima de Adhesión en Caliente (N/25 mm) | 17,47 | 18,85 | Sin datos | 16,81 | 13,43 |
| Temperatura para Adhesión en Caliente de 6 N/25 mm | 84 | 84 | Sin datos | 90 | 97 |
| Turbidez (%) | 5,6 | 5,3 | 3,5 | 3,6 | 1,9 |
| Transparencia (%) | 99,2 | 99,0 | 99,4 | 99,4 | 99,5 |

FIG. 6 presenta las curvas de fusión DSC, primera fusión, para las muestras 13-16, y CS7. La temperatura de fusión pico (primera fusión), T_{max} primera fusión, para los films producidos a partir de la mezcla de CS7 era aproximadamente 110,15° C, mientras que T_{max} primera fusión, para los films producidos a partir de mezclas de las muestras 9 a 12 eran al

menos aproximadamente 8,5 grados más altas para una densidad similar. El comienzo de fusión para las muestras 13 a 16 era también mayor que el comienzo de fusión para CS 7.

- 5 FIGS. 7 y 8 comparan gráficamente los resultados experimentales de fuerza de adhesión en caliente para las muestras 13, 14, y 16 con los resultados para CS7, representando la fuerza de adhesión en caliente en función de la temperatura. Los resultados dados en la Tabla 7 y presentados en FIGS. 6-8 indican que los films producidos a partir de mezclas que contienen las resinas de polímero BOCD descritas en esta memoria pueden dar como resultado temperaturas de fusión pico mejoradas así como mejoras en otras propiedades, con inclusión de la secante al 1%, perforación, caída de dardo, temperatura de termosellado, fuerza de adhesión en caliente, fuerza máxima de adhesión en caliente, y temperatura de adhesión en caliente para una fuerza de 6 N, entre otras.
- 10 Ventajosamente, en al menos una realización, la presente invención proporciona un sistema catalítico de metaloceno útil para la producción de un polietileno que tiene una distinción de composición ortogonal (BOCD) amplia.
- 15 Los films producidos a partir de las resinas BOCD descritas en esta memoria exhiben varias propiedades mejoradas entajosamente con respecto a resinas catalizadas por metaloceno comparables disponibles comercialmente, por ejemplo, tales como temperatura de fusión aumentada, temperatura de iniciación del termosellado más baja, fuerza de adhesión en caliente mejorada, y rigidez mejorada, entre otras. Adicionalmente, el sistema catalizador de metaloceno puede permitir separaciones mejoradas, produciendo un polímero adecuado para muchas aplicaciones que tienen estándares FDA severos para contenidos de extraíbles de los polímeros.
- 20 El sistema catalítico puede utilizarse también para la producción de polietilenos que tienen propiedades físicas y químicas mejoradas así como procesabilidad mejorada. Los polímeros producidos pueden proporcionar ventajosamente resinas que tienen propiedades de film mejoradas, con inclusión de propiedades mejoradas de desgarro, resistencia al impacto, y otras propiedades físicas.
- 25 Si bien la invención se ha descrito con respecto a un número limitado de realizaciones, los expertos en la técnica, aprovechando esta descripción, apreciarán que pueden idearse otras realizaciones que no se desvían del alcance de la invención como se describe en esta memoria. De acuerdo con ello, el alcance de la invención debería estar limitado únicamente por las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la producción de un copolímero etileno- α -olefina, comprendiendo el proceso:
- 5 polimerizar etileno y al menos una α -olefina por puesta en contacto del etileno y la al menos una α -olefina con un catalizador de metaloceno en al menos un reactor de fase gaseosa a una presión del reactor de 0,7 a 70 bar y una temperatura del reactor de 20 °C a 150 °C para formar un copolímero etileno- α -olefina;
- en donde el copolímero etileno- α -olefina tiene
- una densidad D de 0,927 g/cc o menos,
- un índice de fusión (I_2) de 0,1 a 100 dg/min,
- una MWD de 1,5 a 5,0; y
- 10 en donde el copolímero etileno- α -olefina tiene
- una temperatura de fusión pico $T_{\text{max segunda fusión}}$, satisfaciendo la T_{max} de los datos de segunda fusión, como se determina por Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC), y la densidad D del copolímero la relación siguiente:
- $$T_{\text{max segunda fusión}} > D \cdot 398 - 245, \text{ y}$$
- 15 en donde el metaloceno se selecciona del grupo constituido por:
- bis(n-propilciclopentadienil)hafnio X_n , bis(n-butilciclopentadienil)hafnio X_n , bis(n-pentilciclopentadienil)hafnio X_n , (n-propilciclopentadienil)(n-butilciclopentadienil)hafnio X_n , bis[(2-trimetilsililetil)ciclopentadienil]hafnio X_n , bis(trimetilsililciclopentadienil)hafnio X_n , dimetilsililbis(n-propilciclopentadienil)hafnio X_n , dimetilsililbis(n-butilciclopentadienil)hafnio X_n , bis(1-n-propil-2-metilciclopentadienil)hafnio X_n , y (n-propilciclopentadienil)(1-n-propil-3-n-butilciclopentadienil)hafnio X_n ;
- 20 en donde X se selecciona del grupo constituido por iones halógeno, hidruros, alquilos C_{1-12} , alquenos C_{2-12} , arilos C_{6-12} , alquilarilos C_{7-20} , grupos alcoxi C_{1-12} , grupos ariloxi C_{6-16} , grupos alquilariloxi C_{7-18} , fluoroalquilos C_{1-12} , fluoroarilos C_{6-12} , e hidrocarburos C_{1-12} que contienen heteroátomos y derivados sustituidos de los mismos, y en donde n es un número entero de 1 a 4.
- 25 2. El proceso de reivindicación 1, en donde el copolímero etileno- α -olefina tiene una temperatura de fusión pico $T_{\text{max segunda fusión}}$ que satisface la relación siguiente:
- $$T_{\text{max segunda fusión}} > D \cdot 398 - 242.$$
3. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el proceso comprende adicionalmente poner en contacto el catalizador de metaloceno con al menos un material soporte.
- 30 4. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el proceso comprende adicionalmente poner en contacto el catalizador de metaloceno con al menos un activador.
5. El proceso de la reivindicación 4, en donde el activador es un alumoxano.
6. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el copolímero etileno- α -olefina tiene una densidad de 0,900 a 0,927 g/cc.
- 35 7. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el copolímero etileno- α -olefina tiene una densidad de 0,900 a 0,918 g/cc.
8. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el copolímero etileno- α -olefina tiene una densidad de 0,918 a 0,927 g/cc g/cc.
9. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el copolímero tiene una ratio de flujo en fusión de 5 a 50.
- 40 10. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde una distribución de la composición del copolímero es 50% o menos.
11. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la α -olefina se selecciona del grupo que comprende hexeno, octeno, o combinaciones de los mismos.
- 45 12. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el reactor de fase gaseosa opera en un modo de condensación.

13. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la temperatura del reactor es de 65° C a 110° C.

14. Un proceso para la producción de un copolímero etileno- α -olefina que comprende:

5 polimerizar etileno y al menos una α -olefina por puesta en contacto del etileno y la al menos una α -olefina con un catalizador de metaloceno en al menos un reactor de fase gaseosa a una presión del reactor de 0,7 a 70 bar y una temperatura del reactor de 20 °C a 150 °C para formar un copolímero etileno- α -olefina;

en donde el copolímero etileno- α -olefina tiene

una densidad D de 0,927 g/cc o menos,

un índice de fusión (I_2) de 0,1 a 100 dg/min,

10 una MWD de 1,5 a 5,0; y

en donde el copolímero etileno- α -olefina tiene una temperatura de fusión pico T_{\max} primera fusión, satisfaciendo la T_{\max} de los datos de primera fusión, como se determina por Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC), y la densidad D del copolímero la relación siguiente:

$$T_{\max \text{ primera fusión}} > D \cdot 398 - 245, \text{ y}$$

15 en donde el metaloceno se selecciona del grupo constituido por:

20 bis(n-propilciclopentadienil)hafnio X_n , bis(n-butilciclopentadienil)hafnio X_n , bis(n-pentilciclopentadienil)hafnio X_n , (n-propilciclopentadienil)(n-butilciclopentadienil)hafnio X_n , bis[(2-trimetilsililetil)ciclopentadienil]hafnio X_n , bis(trimetilsililciclopentadienil)hafnio X_n , dimetilsililbis(n-propilciclopentadienil)hafnio X_n , dimetilsililbis(n-butilciclopentadienil)hafnio X_n , bis(1-n-propil-2-metilciclopentadienil)hafnio X_n , y (n-propilciclopentadienil)(1-n-propil-3-n-butilciclopentadienil)hafnio X_n ;

en donde X se selecciona del grupo constituido por iones halógeno, hidruros, alquilos C_{1-12} , alquenos C_{2-12} , arilos C_{6-12} , alquilarilos C_{7-20} , grupos alcoxi C_{1-12} , grupos ariloxi C_{6-16} , grupos alquilariloxi C_{7-18} , fluoroalquilos C_{1-12} , fluoroarilos C_{6-12} , e hidrocarburos C_{1-12} que contienen heteroátomos y derivados sustituidos de los mismos, y en donde n es un número entero de 1 a 4.

25 15. El proceso de la reivindicación 14, en donde el copolímero etileno- α -olefina tiene una temperatura de fusión pico T_{\max} primera fusión que satisface la relación siguiente:

$$T_{\max \text{ primera fusión}} > D \cdot 398 - 242.$$

FIG. 1

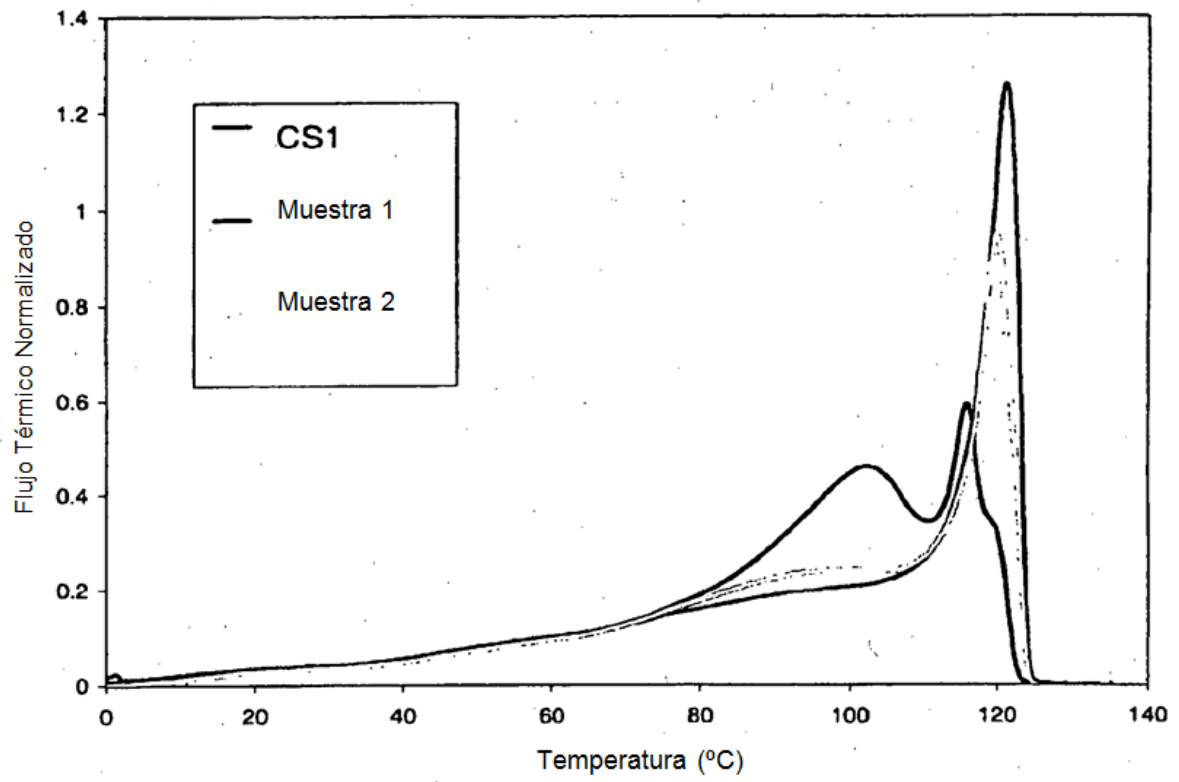
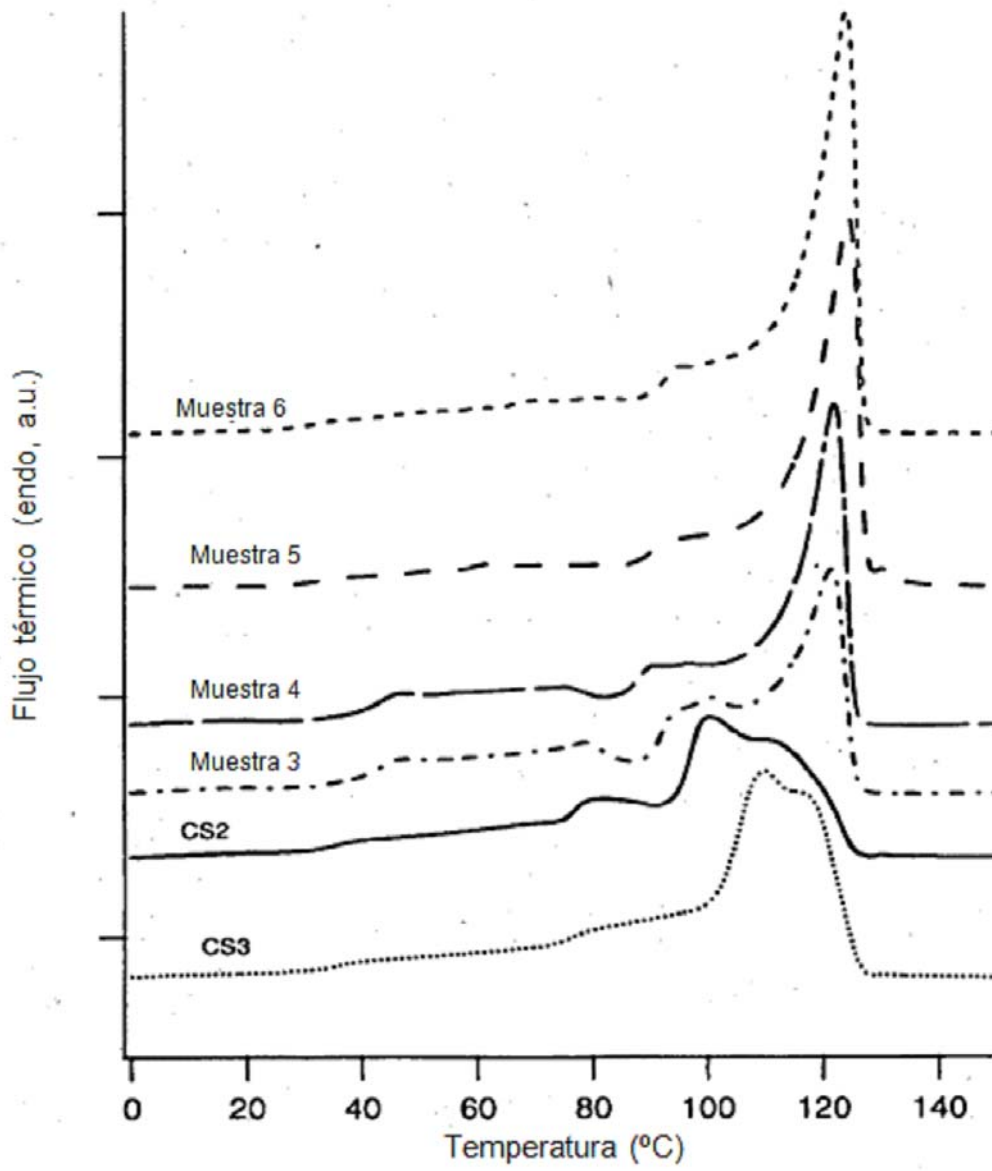
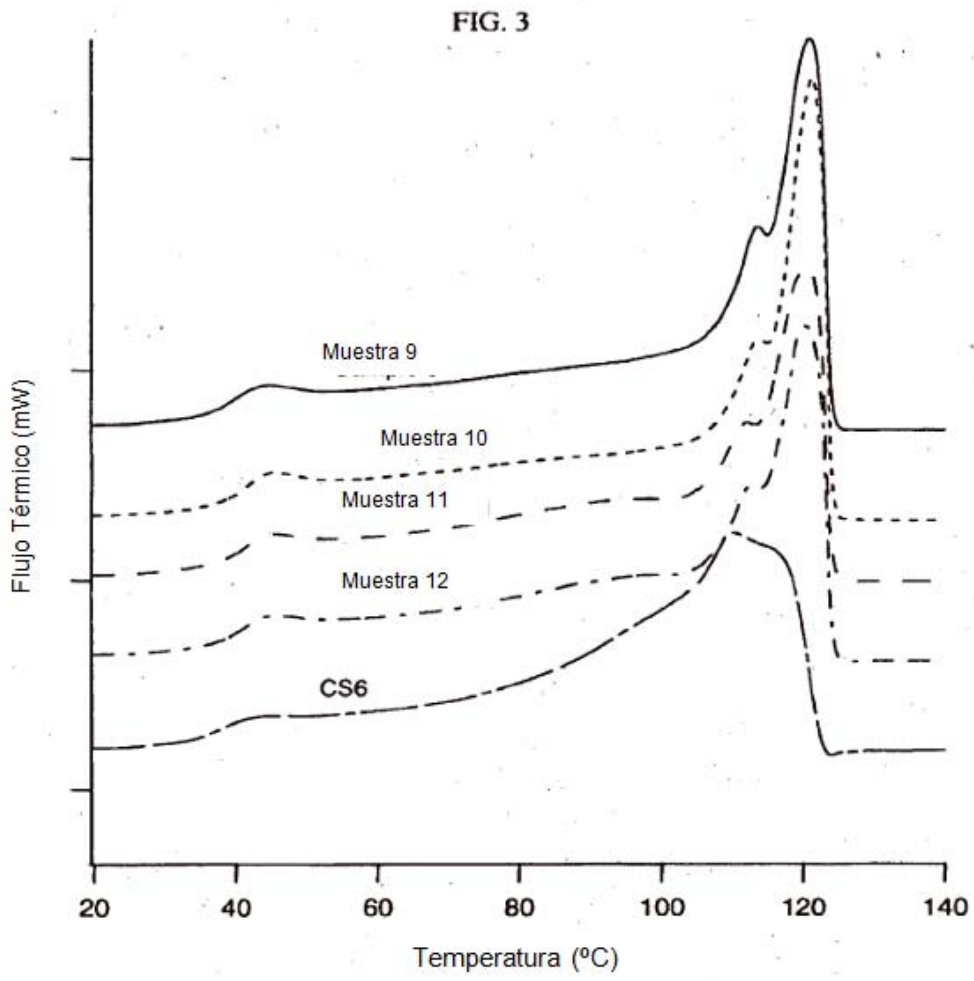
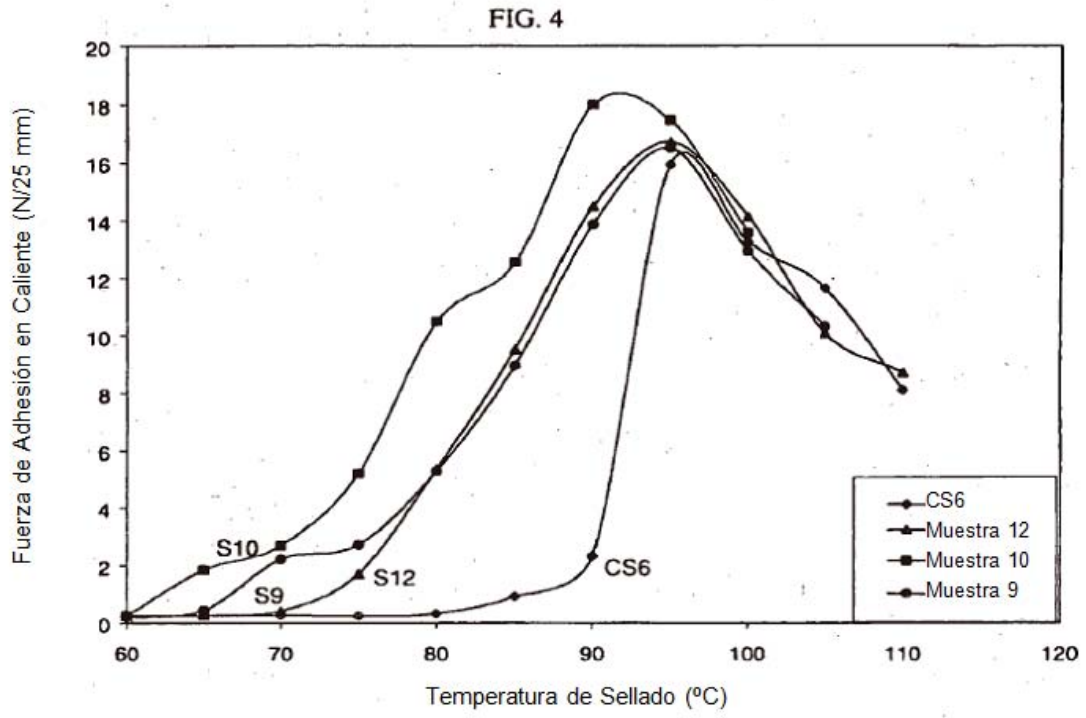


FIG. 2







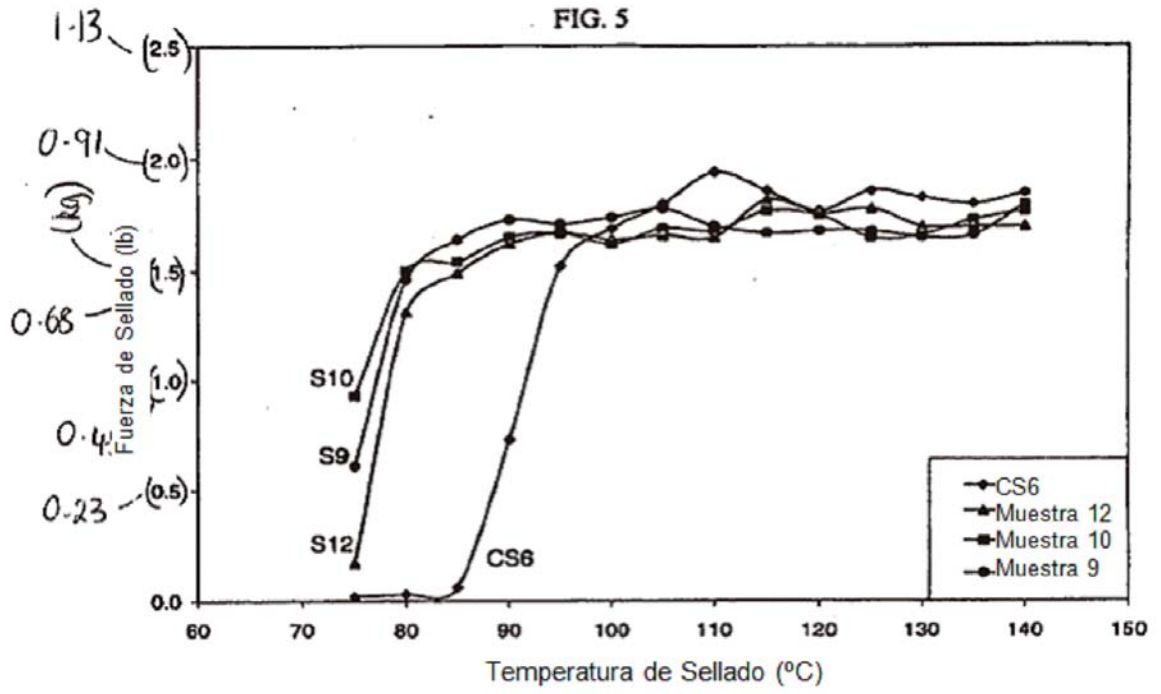


FIG. 6

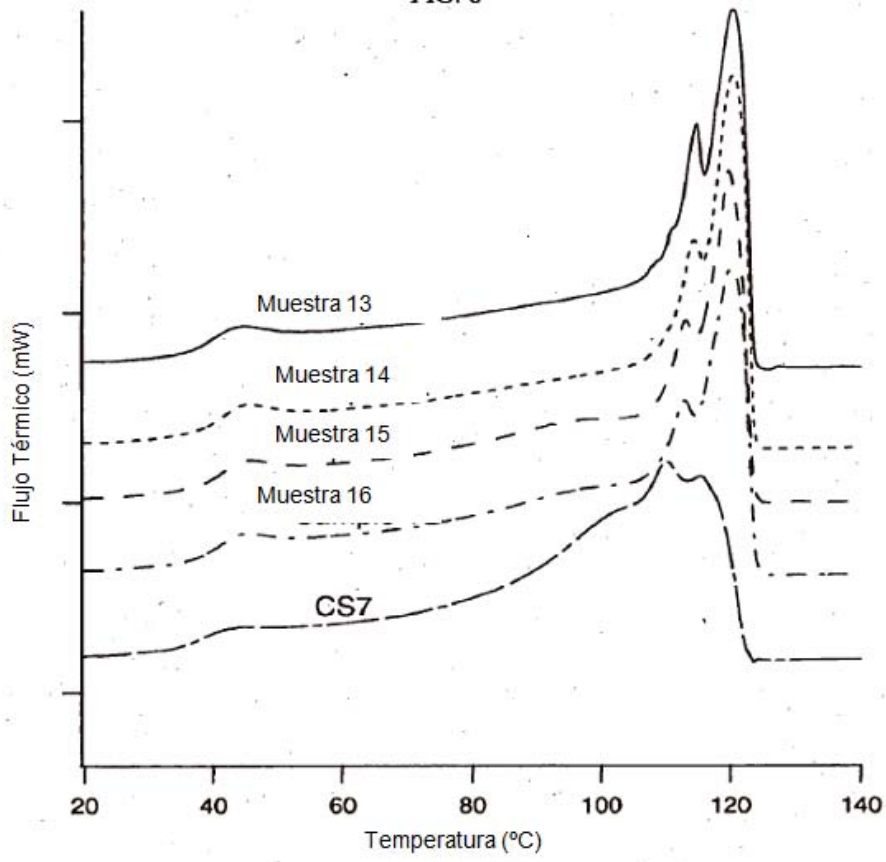
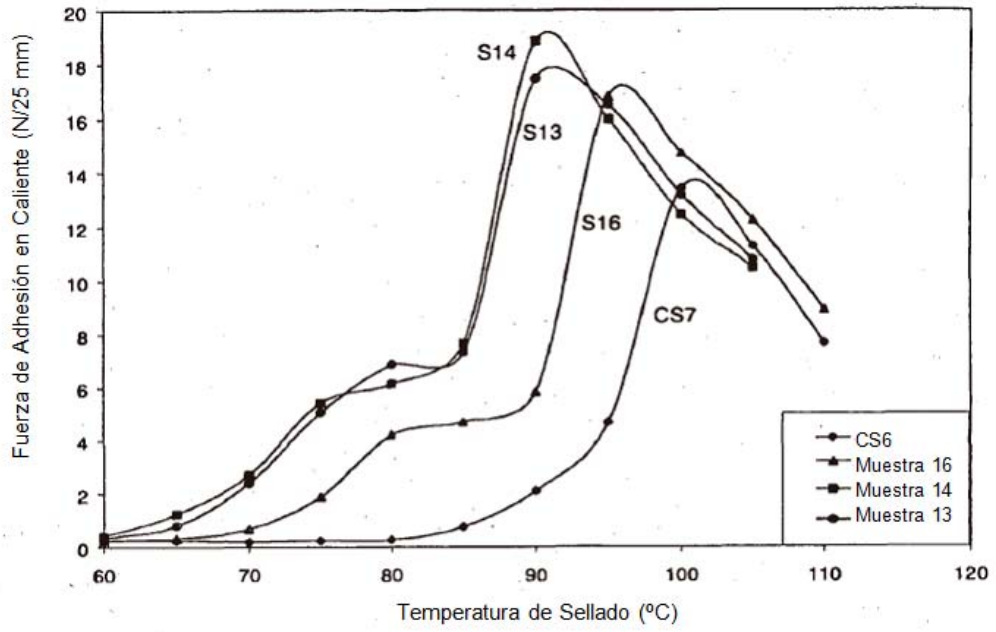


FIG. 7



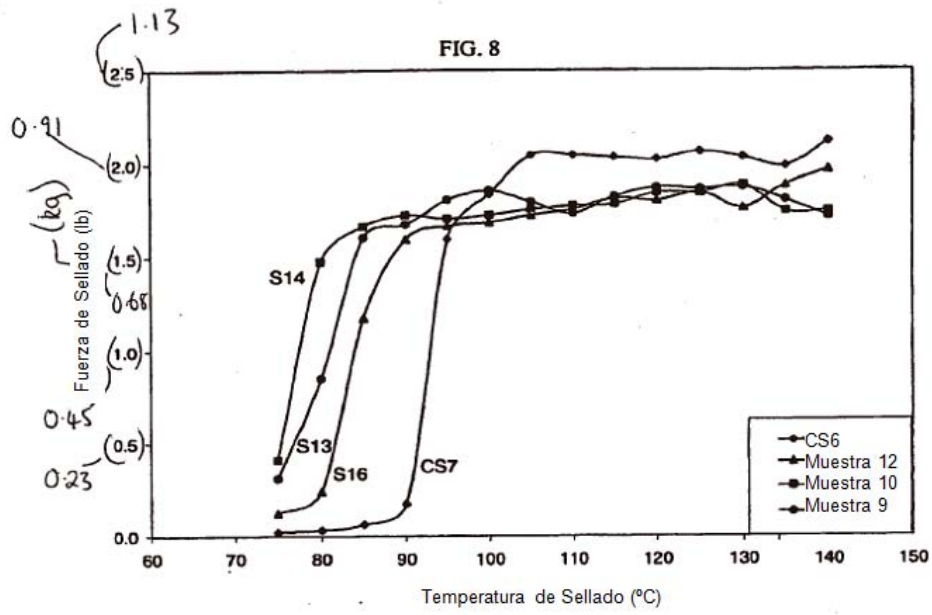


FIG. 9

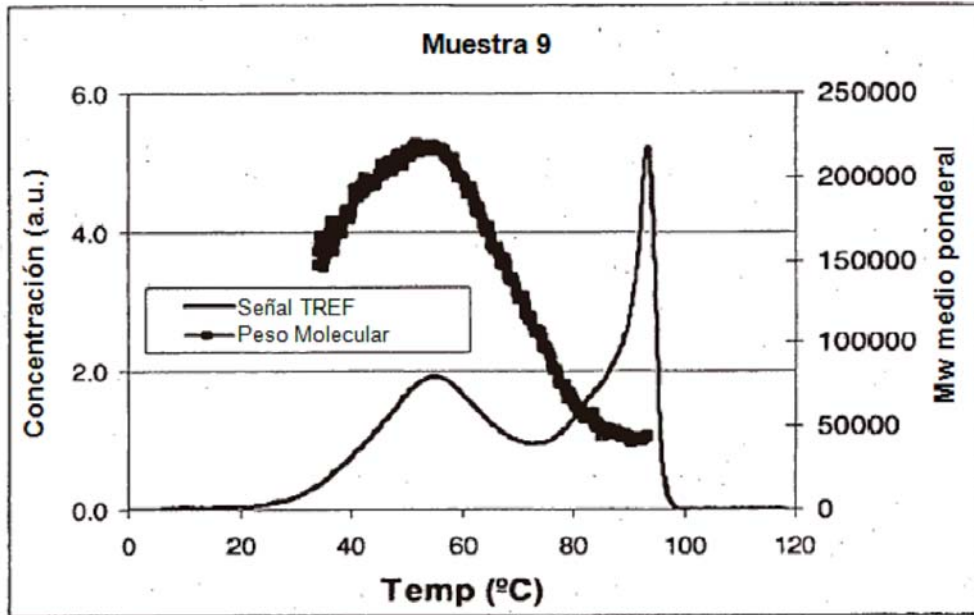


FIG. 10

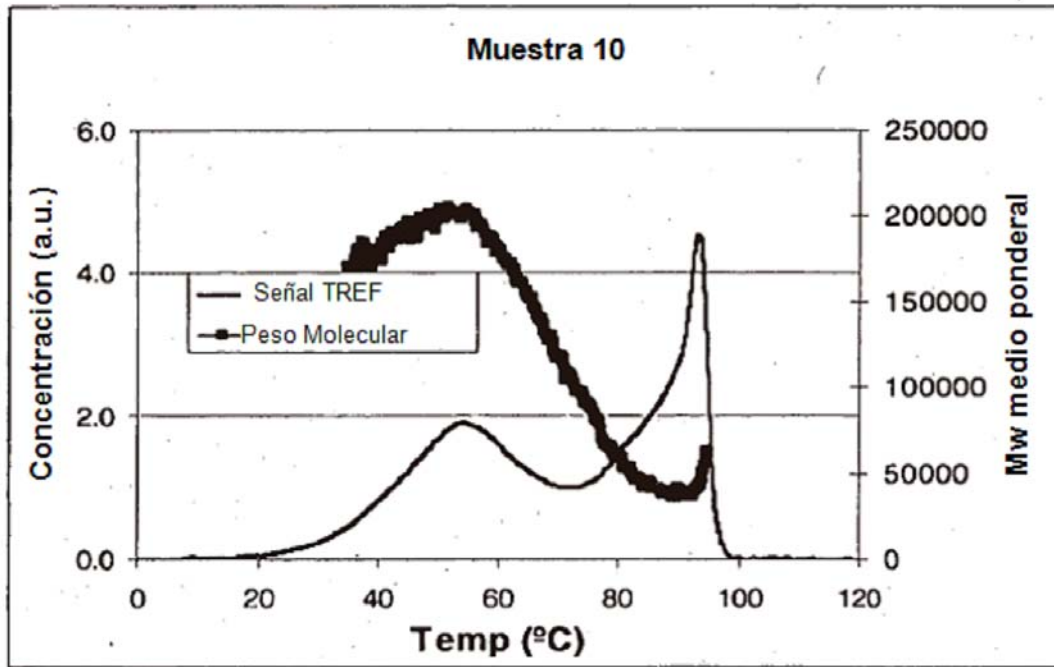


FIG. 11

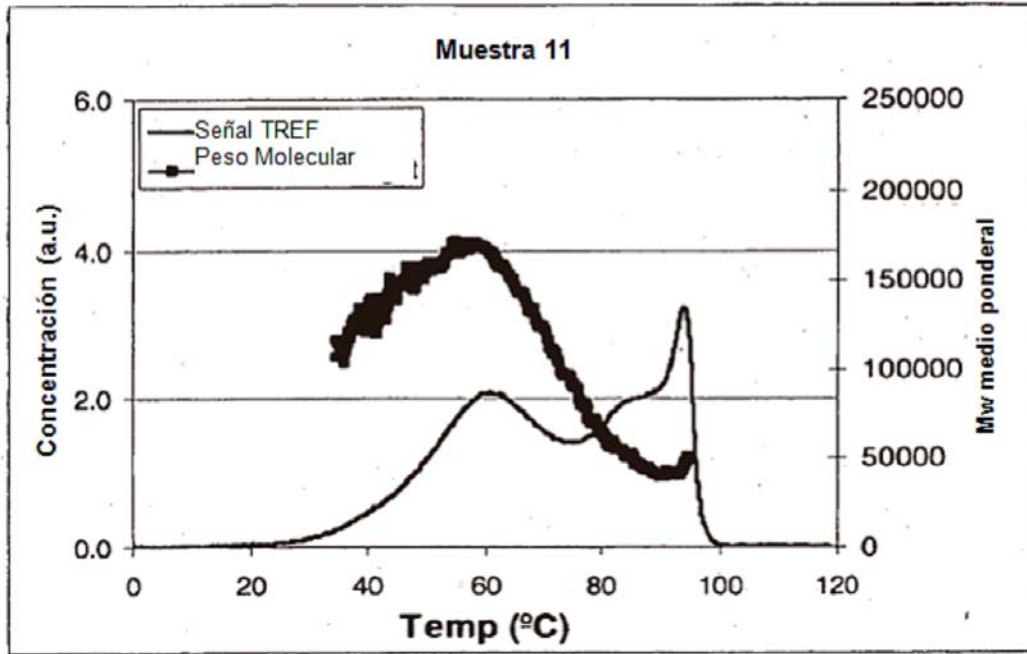


FIG. 12

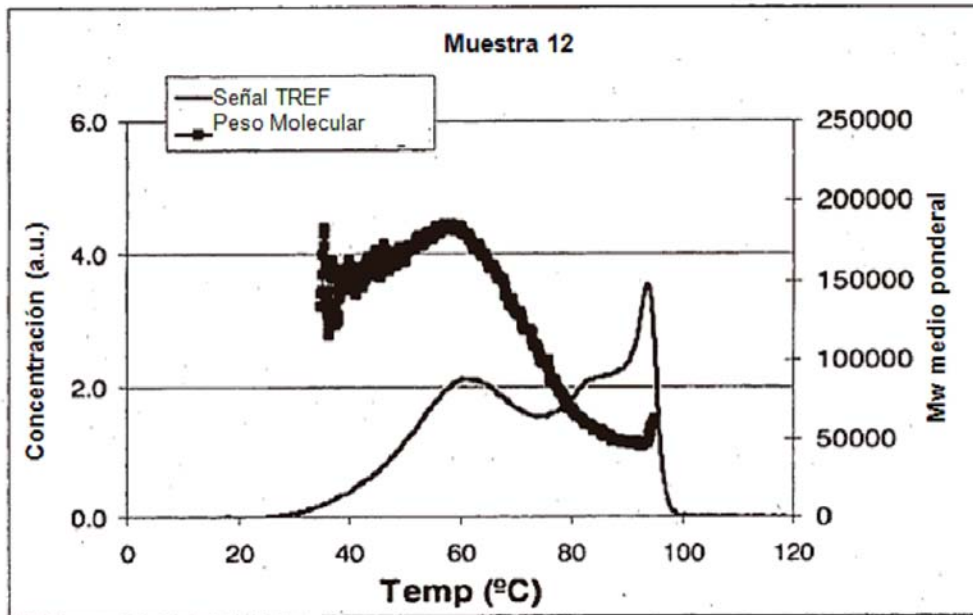


Fig. 13

