

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 571 728**

51 Int. Cl.:

C08F 10/00 (2006.01)

C08F 210/16 (2006.01)

C08F 4/02 (2006.01)

C08F 4/659 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.12.2000** **E 11075045 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.03.2016** **EP 2325215**

54 Título: **Polímero de índice de fluidez, polidispersidad, relación de cizalladura y distribución del peso molecular específicos, y procedimiento para su preparación**

30 Prioridad:

16.12.1999 US 465135

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

26.05.2016

73 Titular/es:

**CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY LP
(100.0%)
10001 Six Pines Drive
The Woodlands, Texas 77380, US**

72 Inventor/es:

**MCDANIEL, MAX P.;
COLLINS, KATHY S.;
HAWLEY, GIL R.;
JENSEN, MICHAEL D.;
WITTNER, CHRISTOPHER E.;
BENHAM, ELIZABETH A.;
EATON, ANTHONY P.;
MARTIN, JOEL L.;
ROHLFING, DAVID C. y
YU, YOU LU**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 571 728 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

Polímero de índice de fluidez, polidispersidad, relación de cizalladura y distribución del peso molecular específicos, y procedimiento para su preparación

5 La producción de polímeros es un negocio multimillonario. Este negocio produce miles de millones de kilos de polímeros al año. Se han gastado millones de dólares en desarrollar tecnologías que puedan añadir valor a este negocio.

10 Una de estas tecnologías se denomina tecnología de catalizadores de metalloceno. Los catalizadores de metalloceno se conocen desde aproximadamente 1958. Sin embargo, su baja productividad no les permitió ser comercializados. Alrededor de 1974 se descubrió que poner en contacto una parte de agua con una parte de trimetilaluminio para formar metilaluminoxano y a continuación poner en contacto tal metilaluminoxano con un compuesto de metalloceno formaba un catalizador de metalloceno que tenía una actividad mayor. Sin embargo, pronto se apreció que eran necesarias grandes cantidades de costoso metilaluminoxano para formar un catalizador de metalloceno activo. Este ha sido un impedimento significativo para la comercialización de catalizadores de metalloceno.

15 Se han usado compuestos de borato orgánicos fluorados en lugar de grandes cantidades de metilaluminoxano. Sin embargo, esto no es satisfactorio, ya que los compuestos de borato son muy sensibles a los venenos y la descomposición, y además pueden ser muy caros.

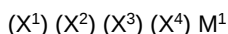
El documento EP 0619325 A1 divulga un procedimiento especificado para preparar poliolefinas que tienen una distribución de pesos moleculares multimodal o al menos bimodal.

20 El documento WO 96/35729 describe un procedimiento especificado para la preparación de catalizadores de metalloceno-aluminoxano soportados.

25 También se debe apreciar que es importante tener un catalizador heterogéneo. Esto se debe a que se requieren catalizadores heterogéneos para la mayoría de los procedimientos de polimerización comerciales modernos. Por otra parte, los catalizadores heterogéneos pueden conducir a la formación de partículas de polímero sustancialmente uniformes que tienen una alta densidad aparente. Estos tipos de partículas sustancialmente uniformes son deseables debido a que mejoran la eficacia de la producción y el transporte de polímeros. Se han realizado esfuerzos para producir catalizadores de metalloceno heterogéneos; sin embargo, estos catalizadores no han sido totalmente satisfactorios.

La materia de la invención se define en las reivindicaciones adjuntas.

30 Se proporciona un procedimiento para producir una composición catalítica que se puede usar para preparar los polímeros de la invención. El procedimiento comprende (u opcionalmente "consiste esencialmente en" o "consiste en") poner en contacto un compuesto organometálico, un compuesto de organoaluminio y un compuesto de óxido sólido tratado para producir la composición catalítica, en donde el compuesto organometálico tiene la siguiente fórmula general:



35 en donde M^1 se selecciona del grupo que consiste en titanio, circonio y hafnio;

en donde (X^1) se selecciona independientemente del grupo que consiste en ciclopentadienilos, indenilos, fluorenilos, ciclopentadienilos sustituidos, indenilos sustituidos y fluorenilos sustituidos;

40 en donde los sustituyentes en los ciclopentadienilos sustituidos, indenilos sustituido y fluorenilos sustituidos de (X^1) se seleccionan del grupo que consiste en grupos alifáticos, grupos cíclicos, combinaciones de grupos alifáticos y cíclicos, grupos sililo, grupos haluro de alquilo, haluros, grupos organometálicos, grupos fósforo, grupos nitrógeno, silicio, fósforo, boro, germanio e hidrógeno;

en donde al menos un sustituyente de (X^1) puede ser un grupo puente que conecta (X^1) y (X^2) ;

45 en donde (X^3) y (X^4) se seleccionan independientemente del grupo que consiste en haluros, grupos alifáticos, grupos alifáticos sustituidos, grupos cíclicos, grupos cíclicos sustituidos, combinaciones de grupos alifáticos y grupos cíclicos, combinaciones de grupos alifáticos y grupos cíclicos sustituidos, combinaciones de grupos alifáticos and grupos cíclicos sustituidos, combinaciones de grupos alifáticos sustituidos y grupos cíclicos sustituidos, grupos amido, grupos amido sustituidos, grupos fosfido, grupos fosfido sustituidos, grupos óxido de alquilo, grupos óxido de alquilo sustituidos, grupos óxido de arilo, grupos óxido de arilo sustituidos, grupos organometálicos y grupos organometálicos sustituidos;

50 en donde (X^2) se selecciona del grupo que consiste en ciclopentadienilos, indenilos, fluorenilos, ciclopentadienilos sustituidos, indenilos sustituidos, fluorenilos sustituidos, haluros, grupos alifáticos, grupos alifáticos sustituidos, grupos cíclicos, grupos cíclicos sustituidos, combinaciones de grupos alifáticos y grupos cíclicos, combinaciones de

grupos alifáticos sustituidos y grupos cíclicos, combinaciones de grupos alifáticos y grupos cíclicos sustituidos, combinaciones de grupos alifáticos sustituidos y grupos cíclicos sustituidos, grupos amido, grupos amido sustituidos, grupos fosfido, grupos fosfido sustituidos, grupos óxido de alquilo, grupos óxido de alquilo sustituidos, grupos óxido de arilo, grupos óxido de arilo sustituidos, grupos organometálicos y grupos organometálicos sustituidos;

- 5 en donde los sustituyentes de (X²) se seleccionan del grupo que consiste en grupos alifáticos, grupos cíclicos, combinaciones de grupos alifáticos y grupos cíclicos, grupos sililo, grupos haluro de alquilo, haluros, grupos organometálicos, grupos fósforo, grupos nitrógeno, silicio, fósforo, boro, germanio e hidrógeno;

en donde al menos un sustituyente de (X²) puede ser un grupo puente que conecta (X¹) y (X²);

en donde el compuesto de organoaluminio tiene la siguiente fórmula general:

$$10 \quad A^1(X^5)_n(X^6)_{3-n}$$

en donde (X⁵) es un hidrocarbilo que tiene de 1-20 átomos de carbono;

en donde (X⁶) es un haluro, hidruro o alcóxido;

en donde "n" es un número de 1 a 3 inclusive; y

- 15 en donde el compuesto de óxido sólido tratado comprende al menos un halógeno, titanio y un compuesto de óxido sólido;

en donde el halógeno es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en cloro, bromo y flúor;

en donde el compuesto de óxido sólido se selecciona del grupo que consiste en alúmina, aluminofosfato, aluminosilicato, aluminoborato, sílice-titanio y sus mezclas.

- 20 Según otra realización de esta invención, se proporciona un artículo. El artículo comprende el polímero producido según esta invención.

Mediante el uso del término "que consiste esencialmente en" se pretende que el procedimiento no contenga ninguna etapa adicional a las etapas enumeradas que tenga un efecto adverso sobre el objetivo deseado de la invención.

Breve descripción de los dibujos

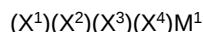
- 25 La Figura 1 es una gráfica que muestra la distribución de pesos moleculares (MWD, por sus siglas en inglés) del polímero. La fracción de peso normalizada por incremento de log M [dW/d(log M)] se representa como una función del peso molecular (M) en gramos por mol (g/mol), representada en una escala logarítmica (log).

La Figura 2 es una gráfica de la señal de un cromatógrafo de penetración en gel del polímero frente al tiempo.

La Figura 3 es una representación doblemente logarítmica de la magnitud de la viscosidad compleja en pascales segundo (Pa·s) como una función de la frecuencia de oscilación angular en radianes por segundo (rad/s).

- 30 La Figura 4 es una representación doblemente logarítmica del módulo de almacenamiento con cizalladura en pascales segundo (Pa·s) como una función de la frecuencia angular en radianes por segundo (rad/s).

Compuestos organometálicos que se pueden usar tienen la siguiente fórmula general:



- 35 En esta fórmula, M¹ se selecciona del grupo que consiste en titanio, circonio y hafnio. Actualmente, lo más preferido es que M¹ sea circonio.

En esta fórmula, (X¹) se selecciona independientemente del grupo que consiste en (posteriormente en la presente "Grupo OMC-I") ciclopentadienilos, indenilos, fluorenilos, ciclopentadienilos sustituidos, indenilos sustituidos, tales como, por ejemplo, tetrahidroindenilos, y fluorenilos sustituidos, tales como, por ejemplo, octahidrofluorenilos.

- 40 Los sustituyentes de los ciclopentadienilos sustituidos, indenilos sustituidos y fluorenilos sustituidos de (X¹) se pueden seleccionar independientemente del grupo que consiste en grupos alifáticos, grupos cíclicos, combinaciones de grupos alifáticos y cíclicos, grupos sililo, grupos haluro de alquilo, haluros, grupos organometálicos, grupos fósforo, grupos nitrógeno, silicio, fósforo, boro, germanio e hidrógeno, con tal de que estos grupos no afecten sustancialmente, y adversamente, a la actividad de polimerización de la composición catalítica.

- 45 Ejemplos adecuados de grupos alifáticos son hidrocarbilos, tales como, por ejemplo, parafinas y olefinas. Ejemplos adecuados de grupos cíclicos son cicloparafinas, cicloolefinas, cicloacetilenos y arenos. Grupos sililo sustituidos incluyen, pero no se limitan a, grupos alquilsililo en los que cada grupo alquilo contiene de 1 a aproximadamente 12 átomos de carbono, grupos arilsililo y grupos arilalquilsililo. Los grupos haluro de alquilo adecuados tienen grupos

alquilo con de 1 a aproximadamente 12 átomos de carbono. Grupos organometálicos adecuados incluyen, pero no se limitan a, derivados de sililo sustituidos, grupos estaño sustituidos, grupos germanio sustituidos y grupos boro sustituidos.

- 5 Ejemplos adecuados de tales sustituyentes son metilo, etilo, propilo, butilo, terc-butilo, isobutilo, amilo, isoamilo, hexilo, ciclohexilo, heptilo, cetilo, nonilo, decilo, dodecilo, 2-etilhexilo, pentenilo, butenilo, fenilo, cloro, bromo, yodo, trimetilsililo y feniloctilsililo.

- 10 En esta fórmula, (X^3) y (X^4) se seleccionan independientemente del grupo que consiste en (posteriormente en la presente "Grupo OMC-II") haluros, grupos alifáticos, grupos alifáticos sustituidos, grupos cíclicos, grupos cíclicos sustituidos, combinaciones de grupos alifáticos y grupos cíclicos, combinaciones de grupos alifáticos sustituidos y grupos cíclicos, combinaciones de grupos alifáticos y grupos cíclicos sustituidos, combinaciones de grupos alifáticos sustituidos y cíclicos sustituidos, grupos amida, grupos amida sustituidos, grupos fosfido, grupos fosfido sustituidos, grupos óxido de alquilo, grupos óxido de alquilo sustituidos, grupos óxido de arilo, grupos óxido de arilo sustituidos, grupos organometálicos y grupos organometálicos sustituidos, con tal de que estos grupos no afecten sustancialmente, y adversamente, a la actividad de polimerización de la composición catalítica.

- 15 Ejemplos adecuados de grupos alifáticos son hidrocarbilos, tales como, por ejemplo, parafinas y olefinas. Ejemplos adecuados de grupos cíclicos son cicloparafinas, cicloolefinas, cicloacetilenos y arenos. Actualmente, se prefiere que (X^3) y (X^4) se seleccionen del grupo que consiste en haluros e hidrocarbilos, donde tales hidrocarbilos tienen de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono. Sin embargo, lo más preferido es que (X^3) y (X^4) se seleccionen del grupo que consiste en fluoro, cloro y metilo.

- 20 En esta fórmula, (X^2) se puede seleccionar bien del Grupo OMC-I o bien del Grupo OMC-II.

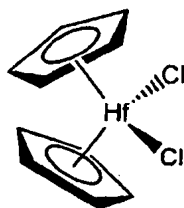
Al menos un sustituyente de (X^1) o (X^2) puede ser un grupo puente que conecta (X^1) y (X^2), con tal de que el grupo puente no afecte sustancialmente, y adversamente, a la actividad de la composición catalítica. Grupos puente adecuados incluyen, pero no se limitan a, grupos alifáticos, grupos cíclicos, combinaciones de grupos alifáticos y grupos cíclicos, grupos fósforo, grupos nitrógeno, grupos organometálicos, silicio, fósforo, boro y germanio.

- 25 Ejemplos adecuados de grupos alifáticos son hidrocarbilos, tales como, por ejemplo, parafinas y olefinas. Ejemplos adecuados de grupos cíclicos son cicloparafinas, cicloolefinas, cicloacetilenos y arenos. Grupos organometálicos adecuados incluyen, pero no se limitan a, derivados de sililo sustituidos, grupos estaño sustituidos, grupos germanio sustituidos y grupos boro sustituidos.

- 30 Se conocen diversos procedimientos para elaborar estos compuestos organometálicos. Véanse, por ejemplo, las Patentes de EE. UU. 4.939.217, 5.210.352, 5.436.305, 5.401.817, 5.631.335, 5.571.880, 5.191.132, 5.480.848, 5.399.636, 5.565.592, 5.347.026, 5.594.078, 5.498.581, 5.496.781, 5.563.284, 5.554.795, 5.420.320, 5.451.649, 5.541.272, 5.705.478, 5.631.203, 5.654.454, 5.705.579 y 5.668.230.

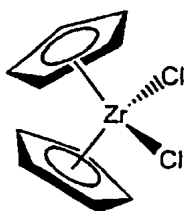
Ejemplos específicos de tales compuestos organometálicos son como sigue:

dicloruro de bis(ciclopentadienil)hafnio;

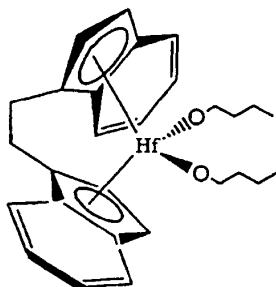


35

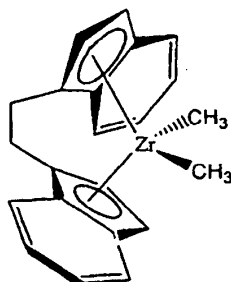
dicloruro de bis(ciclopentadienil)circonio;



1,2-etanodiilbis(η^5 -1-indenil)di-n-butoxihafnio;

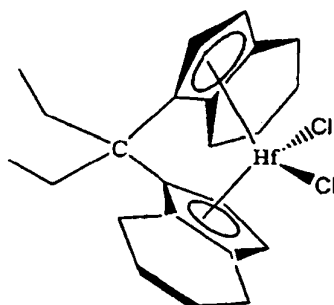


1,2-etanodiilbis(η^5 -1-indenil)dimetilcirconio;

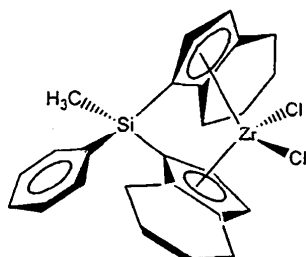


5

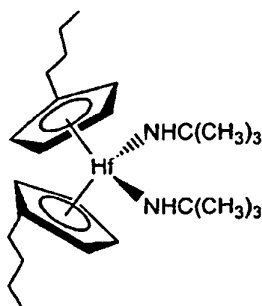
dicloruro de 3,3-pentanodiilbis(η^5 -4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil)hafnio;



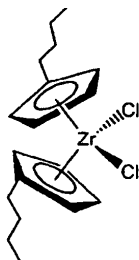
dicloruro de metilfenilsililbis(η^5 -4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil)circonio



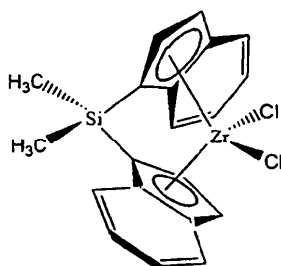
bis(*n*-butilciclopentadienil)bis(di-*t*-butilamido)hafnio;



dicloruro de bis(*n*-butilciclopentadienil)circonio;

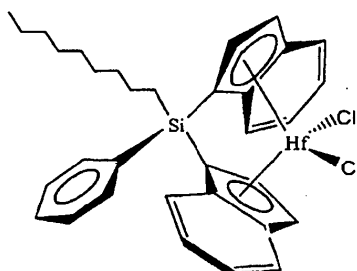


dicloruro de dimetilsililbis(1-indenil)circonio;

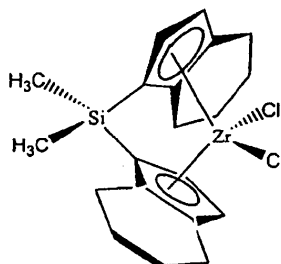


5

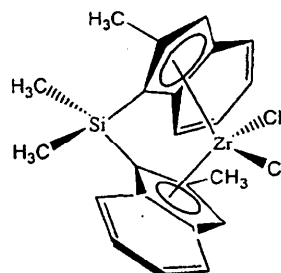
dicloruro de octilfenilsililbis(1-indenil)hafnio;



dicloruro de dimetilsililbis(η^5 -4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil)circonio;

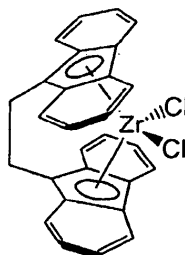


dicloruro de dimetilsililbis(2-metil-1-indenil)circonio;

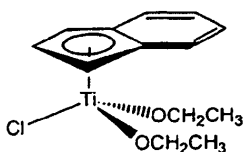


10

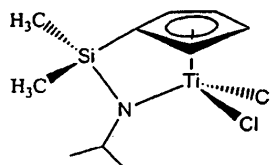
dicloruro de 1,2-etanodilbis(9-fluorenil)circonio;



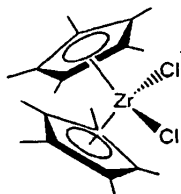
cloruro de indenildietoxititanio(IV);



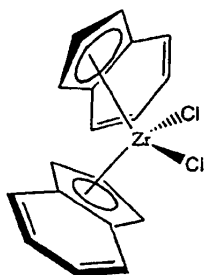
dicloruro de (isopropilamidodimetilsilil)ciclopentadieniltitanio;



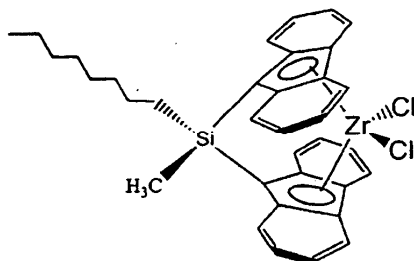
dicloruro de bis(pentametilciclopentadienil)circonio;



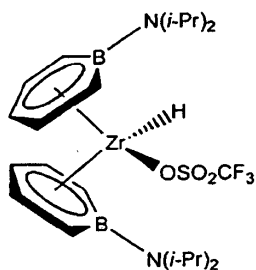
dicloruro de bis(indenil)circonio;



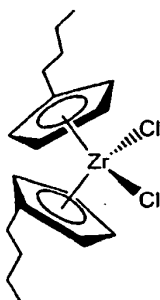
dicloruro de metiloctilsililbis(9-fluorenil)circonio;



trifluorometilsulfonato de bis-[1-(*N,N*-diisopropilamino)boratabenceno]hidrurocirconio

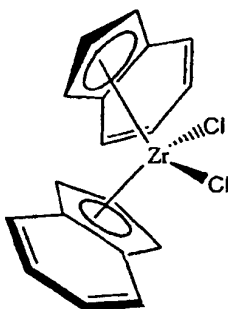


Preferiblemente, el compuesto organometálico se selecciona del grupo que consiste en
dicloruro de bis(*n*-butilciclopentadienil)circonio;

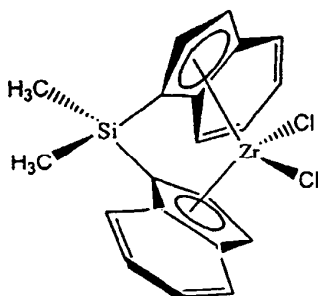


5

dicloruro de bis(indenil)circonio;

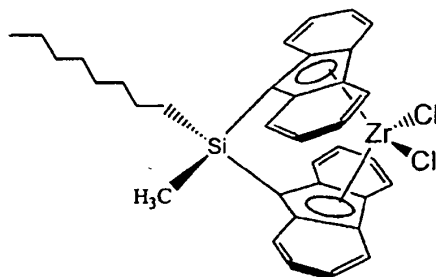


dicloruro de dimetilsililbis(1-indenil)circonio;

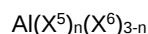


10 y

dicloruro de metiloctilsililbis(9-fluorenil)circonio



Los compuestos de organoaluminio tienen la siguiente fórmula general:



- 5 En esta fórmula, (X^5) es un hidrocarbilo que tiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono. Actualmente, se prefiere que (X^5) sea un alquilo que tiene de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono. Sin embargo, lo más preferido es que (X^5) se seleccione del grupo que consiste en metilo, etilo, propilo, butilo e isobutilo.

En esta fórmula, (X^6) es un haluro, hidruro o alcóxido. Actualmente, se prefiere que (X^6) se seleccione independientemente del grupo que consiste en flúor y cloro. Sin embargo, lo más preferido es que (X^6) sea cloro.

- 10 En esta fórmula, "n" es un número de 1 a 3 inclusive. Sin embargo, se prefiere que "n" sea 3.

Ejemplos de tales compuestos son como sigue:

trimetilaluminio;

triethylaluminio (TEA);

tripropilaluminio;

- 15 etóxido de dietilaluminio;

tributilaluminio;

hidruro de diisobutilaluminio;

hidruro de triisobutilaluminio;

triisobutilaluminio; y

- 20 cloruro de dietilaluminio.

Actualmente, se prefiere el TEA.

- 25 El compuesto de óxido sólido tratado comprende al menos un halógeno, titanio y un compuesto de óxido sólido. El halógeno es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en cloro, bromo y flúor. Generalmente, el compuesto de óxido sólido se selecciona del grupo que consiste en alúmina, sílice, aluminofosfato, aluminosilicatos, aluminoboratos, sílice-circonia, sílice-titania y sus mezclas. Preferiblemente, el compuesto de óxido sólido es sílice-alúmina o alúmina. El compuesto de óxido sólido se puede producir mediante cualquier método conocido en la técnica, tal como, por ejemplo, mediante gelificación, cogelificación, impregnación de un compuesto sobre otro e hidrólisis a la llama.

- 30 Cuando se usa sílice-titania, el contenido de titania puede ser de aproximadamente 1 a aproximadamente 15% en peso de titanio basado en el peso total de la sílice-titania, preferiblemente de aproximadamente 2,5 a aproximadamente 12% en peso, y lo más preferiblemente de 4 a 10% en peso, siendo el resto principalmente sílice. La sílice-titania se puede producir mediante cualquier método conocido en la técnica. Tales procedimientos se divulgan en las Patentes de EE. UU. 3.887.494, 3.119.569, 4.405.501, 4.436.882, 4.436.883, 4.392.990, 4.081.407, 4.152.503, 4.981.831, 2.825.721, 3.225.023, 3.226.205, 3.622.521 y 3.625.864. La sílice-titania se puede elaborar mediante cogelificación de materiales acuosos, o mediante cogelificación en una solución orgánica o anhidra, o mediante revestimiento de la superficie de sílice con una capa de titania tal como, por ejemplo, mediante la reacción de grupos silanol con isopropóxido de titanio seguido por calcinación.

- 35 El aluminofosfato se puede elaborar mediante cualquier método conocido en la técnica, tal como, por ejemplo, los métodos divulgados en las Patentes de EE. UU. 4.364.842, 4.444.965, 4.364.855, 4.504.638, 4.364.854, 4.444.964, 4.444.962, 4.444.966 y 4.397.765.

La sílice-alúmina se puede elaborar mediante cualquier método conocido en la técnica. La cantidad de alúmina en la sílice-alúmina puede variar de aproximadamente 2 a aproximadamente 50% en peso basado en el peso total de la sílice-alúmina, preferiblemente de aproximadamente 5 a aproximadamente 30% en peso, y lo más preferiblemente de 8 a 20% en peso. Sílice-alúmina de calidad comercial está disponible como MS13-110 de W. R. Grace y la alúmina de calidad comercial como Kerjen Grade B de Akzo Nobel.

Generalmente, la superficie específica del compuesto de óxido sólido es de aproximadamente 100 a aproximadamente 1.000 m²/g, preferiblemente de aproximadamente 200 a aproximadamente 800 m²/g, y lo más preferiblemente de 250 a 600 m²/g después de calcinar a 500°C.

El volumen de poros específico del compuesto de óxido sólido es típicamente mayor de aproximadamente 0,5 cm³/g, preferiblemente mayor de aproximadamente 0,8 cm³/g y lo más preferiblemente mayor de 1,0 cm³/g.

El compuesto de óxido sólido tratado se puede producir cuando el compuesto de óxido sólido se pone en contacto con al menos un compuesto que contiene titanio y al menos un compuesto que contiene halógeno. El orden de puesta en contacto del compuesto de óxido sólido con el compuesto que contiene titanio y el compuesto que contiene halógeno puede variar.

Para producir el compuesto de óxido sólido tratado, al menos un compuesto que contiene titanio se pone en contacto con el compuesto de óxido sólido mediante cualquier medio conocido en la técnica para producir un compuesto de óxido sólido que contiene titanio. El titanio se puede añadir al compuesto de óxido sólido antes, durante o después de la calcinación. Generalmente, la cantidad de titanio presente en el compuesto de óxido sólido que contiene titanio está en un intervalo de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 10 por ciento en peso de titanio cuando el porcentaje en peso se basa en el peso del compuesto de óxido sólido que contiene titanio. Preferiblemente, la cantidad de titanio presente en el compuesto de óxido sólido que contiene titanio está en un intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5 por ciento en peso de titanio basado en el peso del compuesto de óxido sólido que contiene titanio. Lo más preferiblemente, la cantidad de titanio presente en el compuesto de óxido sólido que contiene titanio está en un intervalo de 0,5 a 2 por ciento en peso de titanio basado en el peso del compuesto de óxido sólido que contiene titanio.

En un método para producir un compuesto de óxido sólido que contiene titanio, el compuesto de óxido sólido se puede poner en contacto con una solución acuosa u orgánica del compuesto que contiene titanio antes de calcinar. Por ejemplo, el titanio se puede añadir al compuesto de óxido sólido al formar una suspensión del compuesto de óxido sólido en una solución del compuesto que contiene titanio y un disolvente adecuado tal como alcohol o agua. Son particularmente adecuados alcoholes de uno a tres átomos de carbono debido a su volatilidad y baja tensión superficial. Los alcóxidos de titanio, Ti(OR)₄, donde R es un grupo alquilo o arilo que tiene de 1 a aproximadamente 12 carbonos, son particularmente adecuados como una fuente de titanio. Una cantidad adecuada de la solución se utiliza para proporcionar la concentración de titanio deseada después del secado. El secado se puede efectuar mediante cualquier método conocido en la técnica. Por ejemplo, dicho secado se puede completar mediante filtración con succión seguida por evaporación, secado a vacío, secado por pulverización o secado instantáneo. Este método se ejemplifica mediante las Patentes de EE. UU. 4.294.724, 4.382.022, 4.402.864, 4.405.768 y 4.424.320.

En un segundo método, el titanio se puede cogelificar en el compuesto de óxido sólido cuando el compuesto de óxido sólido se está produciendo como se ejemplifica por las Patentes de EE. UU. 3.887.494, 3.119.569, 4.405.501 y 4.436.882.

Si el titanio se añade antes de la calcinación, es adecuado cualquier compuesto que contiene titanio soluble en agua o soluble en disolvente orgánico que pueda impregnar el compuesto de óxido sólido con titanio. En un método de coprecipitación, un compuesto de titanio tal como haluros de titanio, nitratos de titanio, sulfatos de titanio, oxalatos de titanio o titanatos de alquilo, por ejemplo, se incorpora con un ácido o un silicato. El sulfato de titanilo (TiOSO₄) disuelto en ácido sulfúrico es un compuesto particularmente adecuado. Si el titanio se deposita sobre la superficie de un compuesto de óxido sólido ya formado, se prefieren haluros de titanio, TiX₄, donde X es cloruro o bromuro, o titanatos de alquilo, Ti(OR)₄, donde R es un grupo alquilo o arilo, que contiene de 1 a aproximadamente 12 carbonos.

Si el titanio se añade durante la calcinación, un método conveniente es vaporizar un compuesto que contiene titanio volátil, tal como tetracloruro de titanio o tetrafluoruro de titanio, o un titanato de alquilo (Ti(OR)₄, donde R es un grupo alquilo o arilo que contiene de 1 a aproximadamente 12 carbonos, en una corriente gaseosa usada para entrar en contacto con el compuesto de óxido sólido.

Si el titanio se añade después de la calcinación, un método preferido es impregnar el compuesto de óxido sólido con una solución en hidrocarburo del compuesto que contiene titanio, preferiblemente un haluro de titanio o alcoxihaluro de titanio, tal como TiCl₄, TiORCl₃, Ti(OR)₂Cl₂ y similares, donde R es un grupo alquilo o arilo que tiene de 1 a aproximadamente 12 carbonos.

La calcinación se efectúa en diversas etapas en la producción del compuesto de óxido sólido tratado. Generalmente, la calcinación se efectúa durante de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 100 horas, preferiblemente de aproximadamente 1 hora a aproximadamente 50 horas, y lo más preferiblemente de 3 a 20 horas. Generalmente, la

calcinación se efectúa a una temperatura en un intervalo de aproximadamente 200°C a aproximadamente 900°C, preferiblemente de aproximadamente 300°C a aproximadamente 700°C, y lo más preferiblemente de 350°C a 600°C. La calcinación se puede efectuar en cualquier atmósfera adecuada. Generalmente, la calcinación se puede completar en una atmósfera inerte. Alternativamente, la calcinación se puede completar en una atmósfera oxidante, tal como oxígeno o aire, o una atmósfera reductora, tal como hidrógeno o monóxido de carbono.

Para producir el compuesto de óxido sólido tratado, el compuesto de óxido sólido también se pone en contacto con al menos un compuesto que contiene halógeno. El compuesto que contiene halógeno es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en compuestos que contienen cloro, compuestos que contienen bromo y compuestos que contienen flúor. El compuesto que contiene halógeno puede estar en fase líquida, o preferiblemente en fase de vapor. Opcionalmente, el compuesto de óxido sólido se puede calcinar a de aproximadamente 100°C a aproximadamente 900°C antes de ponerse en contacto con el compuesto que contiene halógeno.

Se puede usar en esta invención cualquier método para fluorar el compuesto de óxido sólido conocido en la técnica. Un método común es impregnar el compuesto de óxido sólido con una solución acuosa o una sal que contiene fluoruro antes de la calcinación, tal como fluoruro amónico [NH₄F], bifluoruro amónico [NH₄HF₂], ácido fluorhídrico [HF], silicofluoruro amónico [(NH₄)₂SiF₆], fluoroborato amónico [NH₄BF₄], fluorofosfato amónico [NH₄PF₆] y sus mezclas.

En un segundo método, el compuesto que contiene flúor puede disolverse en un compuesto orgánico, tal como un alcohol, y añadirse al compuesto de óxido sólido antes de calcinar para minimizar la contracción de los poros durante el secado. El secado se puede realizar mediante un método conocido en la técnica, tal como, por ejemplo, secado a vacío, secado por pulverización, secado instantáneo y similares.

En un tercer método, el compuesto que contiene flúor se puede incorporar al gel formado cuando se produce un compuesto de óxido sólido al añadirlo a al menos una de las soluciones antes de la gelificación. Alternativamente, el compuesto que contiene flúor se puede añadir al gel antes del secado. Métodos de gelificación para producir un compuesto de óxido sólido se analizaron previamente en esta divulgación.

En un cuarto método, el compuesto que contiene flúor se puede añadir durante la calcinación. En esta técnica, el compuesto que contiene flúor se vaporiza en la corriente gaseosa usada para fluidizar el compuesto de óxido sólido de modo que se flúore a partir de la fase gaseosa. Además de algunos de los compuestos que contienen flúor descritos previamente, se pueden usar fluoruros orgánicos volátiles a temperaturas por encima de sus puntos de descomposición, o a temperaturas suficientemente altas para provocar la reacción. Por ejemplo, perfluorohexano, perfluorobenceno, ácido trifluoroacético, anhídrido trifluoroacético, acetato de hexafluoroacetilo y sus mezclas pueden vaporizarse y ponerse en contacto con el compuesto de óxido sólido a de aproximadamente 300°C a aproximadamente 600°C en aire o nitrógeno. También se pueden usar compuestos que contienen flúor inorgánicos, tales como fluoruro de hidrógeno o incluso flúor elemental.

La cantidad de flúor presente en el compuesto de óxido sólido tratado es de aproximadamente 2 a aproximadamente 50 por ciento en peso de flúor basado en el peso del compuesto de óxido sólido tratado antes de calcinar o la cantidad añadida a un compuesto de óxido sólido precalcinado. Preferiblemente, es de aproximadamente 3 a aproximadamente 25 por ciento en peso y, lo más preferiblemente, es de 4 a 20 por ciento en peso de flúor basado en el peso del compuesto de óxido sólido tratado antes de calcinar o la cantidad añadida a un compuesto de óxido sólido precalcinado.

Se puede usar en esta invención cualquier método para poner en contacto el compuesto de óxido sólido con el compuesto que contiene cloro o el compuesto que contiene bromo conocido en la técnica. Generalmente, el contacto se efectúa durante o después de la calcinación, preferiblemente durante la calcinación. Se puede usar cualquier compuesto que contiene cloro o compuesto que contiene bromo adecuado que pueda depositar cloro o bromo o ambos sobre el compuesto de óxido sólido. Compuestos que contienen cloro y compuestos que contienen bromo adecuados incluyen compuestos orgánicos de cloruro o bromuro y compuestos inorgánicos de cloruro o bromuro volátiles o líquidos. Compuestos orgánicos de cloruro o bromuro se pueden seleccionar del grupo que consiste en tetracloruro de carbono, cloroformo, dicloroetano, hexaclorobenceno, ácido tricloroacético, bromoformo, dibromometano, perbromopropano, fosgeno y sus mezclas. Compuestos inorgánicos de cloruro o bromuro se pueden seleccionar del grupo que consiste en cloruro de hidrógeno gaseoso, tetracloruro de silicio, tetracloruro de estaño, tetracloruro de titanio, tricloruro de aluminio, tricloruro de boro, cloruro de tionilo, cloruro de sulfuro, bromuro de hidrógeno, tribromuro de boro, tetrabromuro de silicio y sus mezclas. Adicionalmente, se pueden usar cloro y bromo gaseosos. Opcionalmente, también se puede incluir un compuesto que contiene flúor cuando se pone en contacto el compuesto de óxido sólido que contiene circonio con el compuesto que contiene cloro o el compuesto que contiene bromo para alcanzar una actividad superior en algunos casos.

Si se usa un compuesto que contiene cloro o un compuesto que contiene bromo inorgánico, tal como tetracloruro de titanio, tricloruro de aluminio o tricloruro de boro, también es posible conseguir la cloración o bromación después de la calcinación, bien mediante deposición en fase de vapor o bien incluso al usar un disolvente anhidro.

La cantidad de cloro o bromo usada puede ser de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 10 veces el peso del

compuesto de óxido sólido tratado antes de la calcinación o la cantidad añadida a un compuesto de óxido sólido precalcinado, preferiblemente, es de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 5 veces, lo más preferiblemente de 0,05 a 1 vez el peso del compuesto de óxido sólido tratado antes de la calcinación o la cantidad añadida a un compuesto de óxido sólido precalcinado.

- 5 Generalmente, el compuesto de óxido sólido se pone en contacto con el compuesto que contiene cloro o el compuesto que contiene bromo a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 25°C a aproximadamente 1.000°C, preferiblemente de aproximadamente 200°C a 700°C, y lo más preferiblemente de 300°C a 600°C.

- Se puede añadir un compuesto adicional al compuesto de óxido sólido tratado para mejorar la actividad del compuesto organometálico. Por ejemplo, se puede añadir un metal adicional, tal como cinc, plata, cobre, antimonio, galio, estaño, níquel, volframio y sus mezclas, al poner en contacto el compuesto de óxido sólido tratado con un compuesto que contiene metal. Esto es especialmente útil si el compuesto de óxido sólido se va a clorar durante la calcinación. Cuando se usan, estos metales se añaden en una cantidad de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 10 milimoles por gramo de compuesto de óxido sólido tratado, preferiblemente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5 milimoles por gramo, y lo más preferiblemente de 0,5 a 3 milimoles de metal por gramo de compuesto de óxido sólido tratado.

- Preferiblemente, se añade magnesio al compuesto de óxido sólido tratado para incrementar la actividad del componente de titanio de la composición catalítica al poner en contacto el compuesto de óxido sólido tratado con un compuesto que contiene magnesio. La cantidad de magnesio usada puede ser de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 10 milimoles por gramo de compuesto de óxido sólido tratado, preferiblemente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5 milimoles por gramo, lo más preferiblemente de 0,1 a 1 milimoles por gramo de compuesto de óxido sólido tratado. Si se añade magnesio, se puede añadir antes o después de la calcinación. Un método preferido para añadir magnesio es poner en contacto un compuesto de organomagnesio en una solución en hidrocarburo con el compuesto de óxido sólido tratado. Ejemplos de tales compuestos incluyen, pero no se limitan a, dialquilmagnesio, haluro de alquilmagnesio, alcóxido o arilóxidos de magnesio, y similares.

- 25 Las composiciones catalíticas usadas en el procedimiento se pueden producir al poner en contacto entre sí el compuesto organometálico, el compuesto de organoaluminio y el compuesto de óxido sólido tratado. Este contacto se puede producir de una variedad de modos, tales como, por ejemplo, mezcladura. Por otra parte, cada uno de estos compuestos se puede alimentar a un reactor separadamente, o diversas combinaciones de estos compuestos se pueden poner en contacto entre sí antes de ponerse en contacto adicionalmente en el reactor, o los tres compuestos se pueden poner en contacto entre sí antes de introducirse en el reactor.

- Actualmente, un método es poner en contacto entre sí en primer lugar el compuesto organometálico y el compuesto de óxido sólido tratado, durante de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 24 horas, preferiblemente de 1 minuto a 1 hora, a una temperatura de aproximadamente 10°C a aproximadamente 200°C, preferiblemente de 15°C a 80°C, para formar una primera mezcla, y a continuación poner en contacto esta primera mezcla con un compuesto de organoaluminio para formar la composición catalítica.

- Otro método es poner en contacto previamente el compuesto organometálico, el compuesto de organoaluminio y el compuesto de óxido sólido tratado antes de la inyección en un reactor de polimerización durante de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 24 horas, preferiblemente de 1 minuto a 1 hora, a una temperatura de aproximadamente 10°C a aproximadamente 200°C, preferiblemente de 20°C a 80°C.

- 40 Una relación en peso del compuesto de organoaluminio al compuesto de óxido sólido tratado en la composición catalítica varía de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 1:1.000, preferiblemente de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 1:100 y lo más preferiblemente de 1:1 a 1:50.

- Una relación en peso del compuesto de óxido sólido tratado al compuesto organometálico en la composición catalítica varía de aproximadamente 10.000:1 a aproximadamente 1:1, preferiblemente de aproximadamente 1.000:1 a aproximadamente 10:1 y lo más preferiblemente de 250:1 a 20:1. Estas relaciones se basan en la cantidad de los componentes combinados para dar la composición catalítica.

- Después de la puesta en contacto, la composición catalítica comprende un compuesto organometálico después de la puesta en contacto, un compuesto de organoaluminio después de la puesta en contacto y un compuesto de óxido sólido tratado después de la puesta en contacto. Preferiblemente, el compuesto de óxido sólido tratado después de la puesta en contacto es la mayoría, en peso, de la composición catalítica. A menudo, los componentes específicos de un catalizador no se conocen, por lo tanto, se describe que la composición catalítica comprende compuestos después de la puesta en contacto.

- Una relación en peso del compuesto de organoaluminio después de la puesta en contacto con el compuesto de óxido sólido tratado después de la puesta en contacto en la composición catalítica varía de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 1:1.000, preferiblemente de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 1:100 y lo más preferiblemente de 1:1 a 1:50.

Una relación en peso del compuesto de óxido sólido tratado después de la puesta en contacto con el compuesto

organometálico después de la puesta en contacto en la composición catalítica varía de aproximadamente 10.000:1 a aproximadamente 1:1, preferiblemente de aproximadamente 1.000:1 a aproximadamente 10:1 y lo más preferiblemente de 250:1 a 20:1. Estas relaciones se basan en la cantidad de los componentes combinados para dar la composición catalítica.

- 5 La composición usada en el procedimiento tiene una actividad mayor que una composición que use el mismo compuesto organometálico y el mismo compuesto de organoaluminio y el mismo compuesto de óxido sólido pero sin poner en contacto el compuesto de óxido sólido con un halógeno. La actividad se mide bajo condiciones de polimerización en suspensión, usando isobutano como el diluyente, y con una temperatura de polimerización de aproximadamente 50°C a aproximadamente 110°C y una presión de etileno de aproximadamente 400 a
- 10 aproximadamente 5,52 MPa (800 psig). Cuando se comparan las actividades, los ensayos de polimerización se deben producir a las mismas condiciones de polimerización. El reactor no debe tener sustancialmente ninguna indicación de costra en las paredes, revestimiento u otras formas de incrustación.

- 15 Preferiblemente, la actividad de la composición catalítica es mayor de aproximadamente 300 gramos de polímero por gramo de compuesto de óxido sólido tratado por hora, más preferiblemente mayor de aproximadamente 500, aún más preferiblemente mayor de 1.000, y lo más preferiblemente mayor de 4.000. Esta actividad se mide bajo condiciones de polimerización en suspensión, usando isobutano como el diluyente, y con una temperatura de polimerización de 90°C, y una presión de etileno de 3,79 MPa (550 psig). El reactor no debe tener sustancialmente ninguna indicación de costra en las paredes, revestimiento u otras formas de incrustación.

- 20 Uno de los aspectos importantes es que no se necesita usar aluminóxano a fin de formar la composición catalítica. El aluminóxano es un compuesto caro que incrementa mucho los costes de producción de polímero. Esto también significa que no se necesita agua para ayudar a formar tales aluminóxanos. Esto es beneficioso debido a que el agua a veces puede destruir un proceso de polimerización. Adicionalmente, se debe apuntar que no se necesitan usar compuestos de borato orgánicos fluorados a fin de formar la composición catalítica. En resumen, esto significa que la composición catalítica, que es heterogénea, y que se puede usar para polimerizar monómeros, se puede
- 25 producir fácilmente y económicamente debido a la ausencia sustancial de compuestos de aluminóxano o compuestos de borato orgánicos fluorados. Se debe apuntar que los compuestos de organocromo y el $MgCl_2$ no son necesarios a fin de formar la composición catalítica. Aunque el aluminóxano, los compuestos de borato orgánicos fluorados o el $MgCl_2$ no sean necesarios en las realizaciones preferidas, estos compuestos se pueden usar.

- 30 El término "polímero", según se usa en esta divulgación, incluye homopolímeros y copolímeros. La composición catalítica se puede usar para polimerizar al menos un monómero para producir un homopolímero o un copolímero. Los homopolímeros están comprendidos por residuos de monómero, que tienen de 2 a 20 átomos de carbono por molécula, preferiblemente de 2 a 10 átomos de carbono por molécula. Actualmente, se prefiere que al menos un monómero se seleccione del grupo que consiste en etileno, propileno, 1-buteno, 3-metil-1-buteno, 1-penteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 3-etil-1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno y sus
- 35 mezclas.

- Cuando se desea un homopolímero, lo más preferido es polimerizar etileno o propileno. Cuando se desee un copolímero, el copolímero comprende residuos de monómero y uno o más residuos de comonómero, teniendo cada uno de aproximadamente 2 a 20 átomos de carbono por molécula. Comonómeros adecuados incluyen, pero no se limitan a, 1-olefinas alifáticas que tienen de 3 a 20 átomos de carbono por molécula, tales como, por ejemplo,
- 40 propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno y otras olefinas, y diolefinas conjugadas y no conjugadas tales como 1,3-butadieno, isopreno, piperileno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,4-pentadieno, 1,7-hexadieno, y otras de estas diolefinas y sus mezclas. Cuando se desee un copolímero, se prefiere polimerizar etileno y al menos un comonómero seleccionado del grupo que consiste en 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno y 1-deceno. La cantidad de comonómero introducida en una zona de reacción para producir un copolímero es generalmente de
- 45 aproximadamente 0,01 a aproximadamente 10 por ciento en peso de comonómero basado en el peso total del monómero y el comonómero, preferiblemente de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 5 y lo más preferiblemente de 0,1 a 4. Alternativamente, se puede usar una cantidad suficiente para dar las concentraciones descritas anteriormente, en peso, en el copolímero producido.

- 50 Se conocen en la técnica procedimientos que pueden polimerizar al menos un monómero para producir un polímero, tales como, por ejemplo, polimerización en suspensión, polimerización en fase gaseosa y polimerización en solución. Se prefiere realizar una polimerización en suspensión en una zona de reacción cíclica. Diluyentes adecuados usados en la polimerización en suspensión son muy conocidos en la técnica e incluyen hidrocarburos, que son líquidos bajo las condiciones de reacción. El término "diluyente", según se usa en esta divulgación, no significa necesariamente un material inerte, es posible que un diluyente pueda contribuir a la polimerización. Hidrocarburos
- 55 adecuados incluyen, pero no se limitan a, ciclohexano, isobutano, n-butano, propano, n-pentano, isopentano, neopentano y n-hexano. Por otra parte, lo que más se prefiere es usar isobutano como el diluyente en una polimerización en suspensión. Ejemplos de tal tecnología se pueden encontrar en las Patentes de EE. UU. 4.424.341, 4.501.885, 4.613.484, 4.737.280 y 5.597.892.

- 60 Las composiciones catalíticas usadas en este procedimiento producen partículas de polímero de buena calidad sin formar sustancialmente incrustaciones en el reactor. Cuando la composición catalítica se va a usar en una zona de

reacción cíclica bajo condiciones de polimerización en suspensión, se prefiere que el tamaño de partícula del compuesto de óxido sólido esté en el intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 1.000 micrómetros, preferiblemente de aproximadamente 25 a aproximadamente 500 micrómetros y lo más preferiblemente de 50 a 200 micrómetros, para un mejor control durante la polimerización.

- 5 Se proporciona un procedimiento para producir una composición catalítica, comprendiendo el procedimiento (opcionalmente, "consistiendo esencialmente en" o "consistiendo en"):

(1) poner en contacto sílice-alúmina con una solución que contiene bifluoruro amónico para producir una sílice-alúmina fluorada que tiene de 4 a 20 por ciento en peso de flúor basado en el peso de la sílice-alúmina antes de la calcinación;

- 10 (2) calcinar la sílice-alúmina fluorada a una temperatura dentro de un intervalo de 350°C a 600°C durante de 3 a 20 horas para producir una sílice-alúmina fluorada calcinada;

(3) poner en contacto la sílice-alúmina fluorada calcinada con una solución que contiene tetracloruro de titanio para producir una sílice-alúmina que contiene titanio fluorada que tiene de 0,1 a 2% en peso de titanio basado en el peso de la sílice-alúmina que contiene titanio fluorada;

- 15 (4) combinar la sílice-alúmina que contiene titanio fluorada y dicloruro de bis(n-butilciclopentadienil)circonio a una temperatura dentro de un intervalo de 15°C a 80°C durante aproximadamente de 1 minuto a 1 hora para producir una mezcla; y

combinar la mezcla y trietilaluminio para producir la composición catalítica.

- 20 Se proporciona un procedimiento para producir una composición catalítica, comprendiendo el procedimiento (opcionalmente, "consistiendo esencialmente en" o "consistiendo en"):

(1) poner en contacto sílice-alúmina con una solución que contiene bifluoruro amónico para producir una sílice-alúmina fluorada que tiene de 4 a 20 por ciento en peso de flúor basado en el peso de la sílice-alúmina antes de la calcinación;

- 25 (2) calcinar la sílice-alúmina fluorada a una temperatura dentro de un intervalo de 350°C a 600°C durante de 3 a 20 horas para producir una sílice-alúmina fluorada calcinada;

(3) poner en contacto la sílice-alúmina fluorada calcinada con una solución que contiene dudosamente magnesio y una solución que contiene tetracloruro de titanio para producir una sílice-alúmina que contiene titanio fluorada que tiene de 0,1 a 2% en peso de titanio basado en el peso de la sílice-alúmina que contiene titanio fluorada y de 0,1 a 1 milimol de magnesio por gramo de sílice-alúmina que contiene magnesio y titanio fluorada,

- 30 (4) combinar la sílice-alúmina que contiene magnesio y titanio fluorada y dicloruro de bis(n-butilciclopentadienil)circonio a una temperatura dentro de un intervalo de 15°C a 80°C durante aproximadamente de 1 minuto a 1 hora para producir una mezcla; y

(5) combinar la mezcla y trietilaluminio para producir la composición catalítica.

Se puede usar hidrógeno en un procedimiento de polimerización para controlar el peso molecular del polímero.

- 35 El compuesto de óxido sólido que contiene titanio es un catalizador de polimerización en sí mismo, que proporciona un componente de alto peso molecular a la distribución de pesos moleculares del polímero producido por metalloceno (y habitualmente simétrico). Este componente, que da como resultado una distribución de pesos moleculares sesgada, imparte al polímero una resistencia en estado fundido y una respuesta a la cizalladura superiores a las que se podrían obtener a partir de un compuesto organometálico solo. Los polímeros de esta invención tienen índices de fluidez que varían de 0,01 a 100 gramos por 10 minutos (g/10 min.), preferiblemente de 0,1 a 10 g/10 min. y lo más preferiblemente de 0,5 a 5 g/10 min. Las densidades de estos polímeros de la invención varían de 0,90 a 0,97 g/cm³, preferiblemente de 0,905 a 0,94 g/cm³ y lo más preferiblemente de 0,91 a 0,93 g/cm³. La relación de momentos de distribución de masas moleculares (M_w/M_n) varía de 2,5 a 20, preferiblemente de 3 a 15 y más preferiblemente de 3,5 a 10. La relación del peso molecular promedio z al peso molecular promedio en peso, M_z/M_w preferiblemente varía de 3 a 100, preferiblemente de aproximadamente 5 a aproximadamente 80 y más preferiblemente de 10 a 60. La relación de respuestas de esfuerzo de cizalladura (H_{LMI}/MI) del polímero varía de 10 a menos de 250, preferiblemente a menos de 100, más preferiblemente a menos de 25 y lo más preferiblemente a menos de 20.

- 50 El polímero también se pueden caracterizar por su distribución de pesos moleculares y por la magnitud de la viscosidad compleja $[\eta^*(\omega)]$ y el módulo de almacenamiento con cizalladura $[G'(\omega)]$ de la masa fundida de polímero. El polímero tiene una distribución de pesos moleculares que comprende un pico estrecho grande centrado por debajo de 100.000 y un componente de alto peso molecular pequeño que se extiende hasta pesos moleculares por encima de 10.000.000 donde el porcentaje de la masa por encima de 1.000.000 varía de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 4% de la masa del polímero. La presencia del componente de alto peso molecular se puede

confirmar al usar un detector de viscosidad además de un detector de concentración en un instrumento de cromatografía por exclusión de tamaño. Además, la pendiente de una curva de $\log G'$ (módulo de almacenamiento) frente a $\log \omega$ (frecuencia angular) del polímero de la invención se incrementa con la frecuencia angular a lo largo de alguna parte del intervalo cuando la frecuencia angular se incrementa desde aproximadamente 0,03 hasta aproximadamente 100 rad/s. Esta característica del polímero también se puede describir como que la segunda derivada de una curva de $\log G'$ (módulo de almacenamiento) frente a $\log \omega$ (frecuencia angular) del polímero de la invención tiene un segmento que es positivo a lo largo del intervalo de frecuencia angular de aproximadamente 0,03 a aproximadamente 100 rad/s. Por otra parte, en los casos más pronunciados, la pendiente de la curva de $\log [\eta^*(\omega)]$ (viscosidad) frente a $\log \omega$ (frecuencia angular) para el polímero de la invención tiene un intervalo en el que se incrementa (se hace menos negativa) a medida que la frecuencia angular se incrementa desde aproximadamente 0,03 hasta aproximadamente 1,0 rad/s.

Después de que se produzcan los polímeros, se pueden formar como diversos artículos, tales como, por ejemplo, recipientes y utensilios domésticos, productos pelliculares, bidones, depósitos para combustible, tubos, geomembranas y revestimientos. Diversos procedimientos pueden formar estos artículos. Habitualmente, se añaden al polímero aditivos y modificadores a fin de proporcionar efectos deseados. Se cree que al usar la invención descrita en la presente memoria se pueden producir artículos con un coste inferior, mientras se mantienen la mayoría, si no la totalidad, de las propiedades únicas de los polímeros producidos con catalizadores de metaloceno.

Ejemplos

Métodos de prueba.

Superficie específica y volumen de poros específico

Se usó un "Quantachrome Autosorb-6 Nitrogen Pore Size Distribution Instrument" para determinar la superficie específica ("superficie") y el volumen de poros específico ("volumen de poros") de los compuestos de óxido sólidos. El instrumento fue adquirido de the Quantachrome Corporation, Syosset, N.Y.

Índice de fusión

El índice de fusión (MI, por sus siglas en inglés, g/10 min.) se determinó según ASTM D1238 a 190°C con un peso de 2,16 kg.

Índice de fusión con alta carga

El índice de fusión con alta carga (HLMI, por sus siglas en inglés, g/10 min.) se determinó según ASTM D1238 a 190°C con un peso de 21,6 kg.

Viscosidad de la masa fundida

Muestras esponjosas de polímero se estabilizaron con BHT (hidroxitolueno butilado) al 0,1% en peso dispersado en acetona y a continuación se secaron a vacío antes del moldeo. A continuación, las muestras se moldearon por compresión a 182°C durante un total de tres minutos. Se dejó que las muestras se fundieran a una presión relativamente baja durante un minuto y a continuación se sometieron a una alta presión de moldeo durante dos minutos adicionales. A continuación, las muestras moldeadas se desactivaron en una prensa mantenida a temperatura ambiente. Se troquelaron discos de 2 mm x 2,54 mm de diámetro de las muestras moldeadas para la caracterización reológica.

Se realizaron medidas de cizalladura oscilatoria de pequeña deformación en un reómetro modelo RMS 800 de Rheometries-Scientific usando geometría de placas paralelas. La cámara de prueba del reómetro se rellenó con atmósfera de nitrógeno a fin de minimizar la degradación del polímero. El reómetro se precalentó hasta la temperatura inicial del estudio. Al cargar la muestra y después del equilibrado térmico en el horno, los discos se estrujaron entre las placas hasta un grosor de 1,6 mm y el exceso se recortó. Transcurría un total de 8,0 minutos entre el momento en el que el disco se insertaba entre las placas y el momento en el que se iniciaba un barrido de frecuencia.

Las deformaciones se mantuvieron generalmente a un valor constante a lo largo de un barrido de frecuencia pero se usaron valores de deformación mayores para muestras de baja viscosidad para mantener un momento de torsión medible. Se usaron valores de deformación menores para muestras de alta viscosidad para evitar sobrecargar el transductor del momento de torsión y para mantenerse dentro de los límites viscoelásticos lineales del disco. El reómetro reducía automáticamente la deformación a altas frecuencias si fuera necesario para librar al transductor del momento de torsión de la sobrecarga.

Peso molecular

Los pesos moleculares y las distribuciones de pesos moleculares se obtuvieron a partir de un cromatógrafo de penetración en gel (GPC, por sus siglas en inglés) Waters 150 CV o 150 CV Plus usando triclorobenceno como el disolvente con un caudal de 1 mililitro por minuto a una temperatura de 140°C. Se usó BHT en una concentración de

0,5 gramos por litro como un estabilizante en el disolvente. Se utilizaron tanto un detector del índice de refracción diferencial como un detector de la viscosidad de la solución. Se usó un volumen de inyección de 220 microlitros con una concentración nominal de polímero de 3,5 a 6,5 miligramos de polímero por 3,5 mililitros de disolvente (a temperatura ambiente). El conjunto de columnas consistía en dos columnas de lecho mixto Styragel HMW 6E de Waters. Se usó un método integral de calibración universal de patrón amplio basado en un patrón de polietileno lineal amplio Marlex® BHB 5003 de Phillips. Los valores de los parámetros usados en la ecuación de the Mark-Houwink ($[\eta] = K \cdot M^a$) para el polietileno eran $K = 39,5(10^{-3})$ ml/g y $a = 0,726$.

Compuestos de óxido sólidos

La sílice se obtuvo de W. R. Grace, calidad 952, que tenía un volumen de poros de aproximadamente 1,6 cm³/g y una superficie específica de aproximadamente 300 m²/g.

Se obtuvo alúmina vendida como alúmina Kerjen Grade B de Akzo Nobel Chemical, que tenía un volumen de poros de aproximadamente 1,78 cm³/g y una superficie de aproximadamente 350 m²/g.

Se obtuvo sílice-alúmina de W. R. Grace como MS 13-110 que contenía aproximadamente 13% en peso alúmina y 87% en peso de sílice. La sílice-alúmina tenía un volumen de poros de aproximadamente 1,2 cm³/g y una superficie de aproximadamente 450 m²/g.

Calcinación

Para calcar los compuestos de óxido sólidos, aproximadamente 10 gramos se pusieron en un tubo de cuarzo de 4,4 cm (1,75 pulgadas) equipado con un disco de cuarzo sinterizado en el fondo. Mientras el compuesto de óxido sólido estaba soportado sobre el disco, se sopló aire caliente a través del disco a una velocidad de aproximadamente 45,5 l a aproximadamente 50,9 l (de aproximadamente 1,6 a aproximadamente 1,8 pies cúbicos estándar) por hora. A continuación, se puso en marcha un horno eléctrico alrededor del tubo de cuarzo, y la temperatura se elevó a la velocidad de 400°C por hora hasta la temperatura indicada, tal como 600°C. A esa temperatura, se dejó que el compuesto de óxido sólido se fluidizara durante tres horas en aire seco. Posteriormente, el compuesto de óxido sólido se recogió y se almacenó bajo nitrógeno seco, donde se protegió de la atmósfera hasta que estaba listo para la prueba. No se dejó nunca que experimentará exposición a la atmósfera.

Ensayos de polimerización

Se realizaron ensayos de polimerización en un reactor de acero de 2,2 litros equipado con un agitador marino que funcionaba a 400 revoluciones por minuto (rpm). El reactor se rodeó mediante una camisa de acero que contenía metanol a ebullición con una conexión a un condensador de acero. El punto de ebullición del metanol se controló al variar la presión de nitrógeno aplicada al condensador y la camisa, lo que permitía el control preciso de la temperatura hasta dentro de medio grado Celsius, con la ayuda de instrumentos de control electrónicos.

A menos que se indique otra cosa, se cargó en primer lugar bajo nitrógeno al reactor seco una pequeña cantidad (normalmente de 0,01 a 0,10 gramos) del compuesto de óxido sólido o el compuesto de óxido sólido tratado de la invención. Posteriormente, se añadieron 2,0 mililitros de una solución en tolueno que contenía 0,5 por ciento en peso de dicloruro de bis(n-butilciclopentadienil)titanio, seguido por 0,6 litros de isobutano líquido. A continuación, se añadieron 1,0 mililitros de una solución 1,0 molar de trietilaluminio (TEA), seguido por otros 0,6 litros de isobutano líquido. A continuación, el reactor se calentó hasta la temperatura especificada, típicamente 90°C, y finalmente se añadió etileno al reactor para igualar una presión fijada, generalmente 3,8 MPa (550 psig). Se dejó que la mezcla de reacción se agitara habitualmente durante aproximadamente una hora. A medida que se consumía el etileno, fluía más etileno para mantener la presión. Se apuntó la actividad al registrar el flujo de etileno al reactor para mantener la presión establecida.

Después del tiempo adjudicado, se detuvo el flujo de etileno, y el reactor se despresurizó lentamente y se abrió para recuperar un polímero granular. En todos los casos, el reactor se limpió sin indicación de ninguna costra en las paredes, revestimiento u otras formas de incrustación. A continuación, el polímero se retiró y se pesó. La actividad se especificó como gramos de polímero producidos por gramo de compuesto de óxido sólido o compuesto de óxido sólido tratado cargados por hora.

Descripción de los resultados

Se describen posteriormente ejemplos específicos de esta invención. Los resultados de estas pruebas de polimerización se listan en las Tablas 1 y 2.

Ejemplo 1

(Control I-A (Alúmina clorada))

Se calcinó alúmina Kerjen Grade B en aire seco a 600°C durante tres horas. Una muestra de la alúmina que pesaba 9,3 gramos se calentó hasta 600°C bajo nitrógeno seco y se mantuvo a esa temperatura otras tres horas. A continuación, se inyectaron 2,3 mililitros de tetracloruro de carbono en la corriente de nitrógeno por debajo de la

alúmina, donde se vaporizó y se hizo ascender a través del lecho de alúmina para producir una alúmina clorada. Después de que se hubiera evaporado sustancialmente todo el tetracloruro de carbono, la alúmina clorada se enfrió hasta temperatura ambiente bajo nitrógeno y a continuación se almacenó en un recipiente de vidrio hermético al aire hasta que se usaba para una prueba de polimerización.

- 5 Cuando se cargaba al reactor con un compuesto organometálico y trietilaluminio (TEA), se encontró que la alúmina clorada daba una actividad de 1.627 gramos de polímero por gramo de alúmina clorada por hora. El polímero tenía un MI de 0,27, un HLMI de 4,3 y una relación HLMI/MI de 16, lo que refleja una distribución de pesos moleculares estrecha que es típica de un polímero producido con metaloceno.

Control 1-B (Alúmina que contiene titanio clorada)

- 10 Se calcinó alúmina Kerjen Grade B en aire seco a 600°C durante tres horas. Una muestra de la alúmina que pesaba 18,81 gramos se impregnó con una solución constituida por 4 mililitros de etóxido de titanio y 34 mililitros de heptano seco para producir una alúmina que contiene titanio. Esto equivale a 1 milimol de titanio por gramo de alúmina. A continuación, el heptano se evaporó bajo nitrógeno mientras se calentaba, y la alúmina que contiene titanio se calcinó bajo nitrógeno en un lecho fluidizado hasta 600°C. Se inyectaron 3 mililitros de tetracloruro de carbono en la corriente de nitrógeno para producir una alúmina que contiene titanio clorada. La alúmina que contiene titanio clorada se almacenó bajo nitrógeno a temperatura ambiente.
- 15

A continuación, se probó con TEA la actividad de polimerización de una pequeña muestra de la alúmina que contiene titanio clorada, pero en ausencia de un compuesto organometálico. Exhibía una baja actividad igual a 29 gramos de polímero por gramo de alúmina que contiene titanio clorada por hora. Se encontró que el polímero tenía un MI y un HLMI de cero, lo que se espera de un polímero producido a partir de la alúmina que contiene titanio clorada bajo estas condiciones.

20

Ejemplo de la invención 1-C (Alúmina que contiene titanio clorada)

- Se probó de nuevo la actividad de polimerización de la alúmina que contiene titanio clorada producida en el Ejemplo 1-B, excepto que se añadía al reactor un compuesto organometálico. Daba una actividad muy mejorada de 3.927 gramos de polímero por gramo de alúmina que contiene titanio clorada por hora. Puesto que la actividad de esta muestra era más de dos veces la del Ejemplo de control 1-A, y puesto que la cantidad de polímero producida a partir de la alúmina que contiene titanio clorada es muy pequeña, como se demuestra en el ensayo de control del Ejemplo 1-B, es evidente que la presencia del titanio para activar el compuesto organometálico es una mejora importante. Sin embargo, también es evidente que el polímero procedente de esta composición catalítica de la invención contiene polímero producido a partir del compuesto organometálico y de la alúmina que contiene titanio clorada. El MI (0,12 g/10 min.) y el HLMI (2,5 g/10 min.) han disminuido ambos en comparación con el uso de un compuesto organometálico solo como en el Ejemplo de control 1-A, indicando el componente de polímero de alto peso molecular procedente de la alúmina que contiene titanio clorada. Esto también es evidente a partir de la relación HLMI/MI incrementada (21), que indica una distribución de pesos moleculares del polímero ampliada. El propio titanio contribuía así a un componente de alto peso molecular igual a aproximadamente 0,7% de la distribución de pesos moleculares del polímero total.
- 25
- 30
- 35

Ejemplo 2

Ejemplo de referencia 2-A (Alúmina que contiene titanio clorada)

- Se calcinó alúmina Kerjen Grade B en aire seco a 400°C durante tres horas. Una muestra de la alúmina que pesaba 9,53 gramos se calentó hasta 600°C bajo nitrógeno seco y se mantuvo a esa temperatura durante otras tres horas. A continuación, se inyectaron 4,8 mililitros de tetracloruro de titanio en la corriente de nitrógeno por debajo de la alúmina, donde se vaporizó y se hizo ascender a través del lecho de alúmina para producir una alúmina que contiene titanio clorada. Después de que se hubiera evaporado sustancialmente todo el tetracloruro de carbono, la alúmina que contiene titanio clorada se enfrió hasta temperatura ambiente bajo nitrógeno y a continuación se almacenó en un recipiente de vidrio hermético al aire hasta que se usaba para una prueba de polimerización.
- 40
- 45

A continuación, se probó la actividad de polimerización de una muestra. Se cargó al reactor con un compuesto organometálico, trietilaluminio (TEA) y suficiente hidrógeno para ser igual a aproximadamente 0,1 por ciento en moles del líquido de suspensión. Se encontró que daba una actividad de 562 gramos de polímero por gramo de alúmina que contiene titanio clorada por hora. La presencia de hidrógeno habitualmente disminuye la actividad de la composición catalítica. El polímero tenía un MI y un HLMI de 0 que indica un peso molecular extremadamente alto como se esperaría si el titanio también contribuyera a la actividad de la composición catalítica. La cromatografía de penetración en gel indicaba un peso molecular promedio en peso (M_w) de 1.725.000 g/mol y un peso molecular promedio en número (M_n) de 121.000. Esto da una relación M_w/M_n de 14,3 en lugar de la habitual 2,3 obtenida a partir de metalocenos.

50

- 55 Control 2-B (Sílice que contiene titanio clorada)

Se calcinó sílice Davison Grade 952 en aire seco a 400°C durante tres horas. Una muestra de la sílice que pesaba

9,26 gramos se calentó hasta 400°C bajo nitrógeno seco y se mantuvo a esa temperatura otras tres horas. A continuación, se inyectaron 8,0 mililitros de tetracloruro de titanio en la corriente de nitrógeno por debajo de la alúmina, donde se vaporizó y se hizo ascender a través del lecho de sílice para producir una sílice que contiene titanio clorada. Después de que se hubiera evaporado sustancialmente todo el tetracloruro de titanio, la sílice que

5 contiene titanio clorada se enfrió hasta temperatura ambiente bajo nitrógeno, a continuación se almacenó en un recipiente de vidrio hermético al aire hasta que se usaba para una prueba de polimerización. Cuando se cargaba al reactor con un compuesto organometálico y TEA, se encontró que daba una actividad de solo 77 gramos de polímero por gramo de sílice que contiene titanio clorada por hora. El polímero tenía un MI y un HLMI de 0 g/10 min.

Ejemplo 3

10 Control 3-A (Alúmina fluorada)

Se calcinó alúmina Kerjen Grade B en aire seco a 600°C durante tres horas. Una muestra de la alúmina que pesaba 5,46 gramos se calentó hasta 600°C bajo nitrógeno seco. A continuación, se inyectaron 0,3 mililitros de perfluorohexano a la corriente de nitrógeno por debajo de la alúmina, donde se vaporizó y se hizo ascender a través del lecho de alúmina para producir una alúmina fluorada. Después de que se hubiera evaporado sustancialmente

15 todo el perfluorohexano, la alúmina fluorada se enfrió hasta temperatura ambiente bajo nitrógeno y a continuación se almacenó en un recipiente de vidrio hermético al aire hasta que se usaba para una prueba de polimerización.

Cuando se cargaba al reactor con un compuesto organometálico y TEA, se encontró que daba una actividad de 187 gramos de polímero por gramo de alúmina fluorada por hora. El polímero tenía un MI de 0,18, un HLMI de 3,44 y una relación HLMI/MI de 19, lo que refleja la distribución de pesos moleculares estrecha que es típica de polímero

20 producido con metaloceno.

Control 3-B (Alúmina que contiene titanio fluorada)

Se calcinó alúmina Kerjen Grade B en aire seco a 600°C durante tres horas. Una muestra de la alúmina que pesaba 18,81 gramos se impregnó con una solución constituida por 4 mililitros de etóxido de titanio y 34 mililitros de heptano seco para producir una alúmina que contiene titanio. Esto equivale a 1 milimol de titanio por gramo de alúmina. A

25 continuación, el heptano se evaporó bajo nitrógeno con calentamiento suave, y 14,43 gramos de la alúmina que contiene titanio se calcinaron bajo nitrógeno en un lecho fluidizado hasta 600°C. Se inyectaron 5 mililitros de perfluorohexano en la corriente de nitrógeno y así se pusieron en contacto con la alúmina que contiene titanio para producir una alúmina que contiene titanio fluorada. Posteriormente, la alúmina que contiene titanio fluorada se almacenó bajo nitrógeno a temperatura ambiente.

A continuación, se probó la actividad de polimerización de una pequeña muestra de la alúmina que contiene titanio fluorada con TEA pero en ausencia de un compuesto organometálico. Exhibía una actividad baja igual a 124 gramos de polímero por gramo de alúmina que contiene titanio fluorada por hora. Se encontró que el polímero tenía un MI y un HLMI de cero, lo que se espera de un polímero producido mediante la alúmina que contiene titanio fluorada bajo estas condiciones.

35 Ejemplo de referencia 3-C (Alúmina que contiene titanio fluorada)

Se probó de nuevo la actividad de polimerización de la alúmina que contiene titanio fluorada producida en el Ejemplo 3-B, excepto que se añadió al reactor un compuesto organometálico. Daba una actividad muy mejorada de 1.091 gramos de polímero por gramo de alúmina que contiene titanio fluorada por hora. Puesto que la actividad de esta muestra era más de cinco veces la del Ejemplo de control 3-A y puesto que la cantidad de polímero producida a

40 partir de la alúmina que contiene titanio fluorada es muy pequeña, como se demostraba en el Ejemplo de control 3-B, es evidente que la presencia del titanio para activar el compuesto organometálico es una mejora importante. Sin embargo, también es evidente que el polímero procedente de esta composición catalítica de la invención contiene polímero producido a partir tanto del compuesto organometálico como de la alúmina que contiene titanio fluorada. El MI (0,005 g/10 min.) y el HLMI (0,71 g/10 min.) han disminuido ambos en comparación con el uso de un compuesto organometálico solo en el Ejemplo de control 3-A, indicando el componente de alto peso molecular procedente de la

45 alúmina que contiene titanio fluorada. Esto también es evidente a partir de la alta relación HLMI/MI (142), que indica una distribución de pesos moleculares del polímero ampliada. El propio titanio contribuía así a un componente de polímero de alto peso molecular igual a aproximadamente 10% del polímero total.

Ejemplo 4

50 Control 4-A (Sílice-alúmina que contiene titanio fluorada)

Se calcinaron 470,83 gramos de sílice-alúmina Davison MS13-110 en aire a 300°C durante doce horas. Posteriormente, la sílice-alúmina se impregnó justo más allá del punto de humedad incipiente con una solución que contenía 169 gramos de etóxido de titanio en 500 mililitros de heptano. La mezcla se batió a fondo para asegurar una humedad uniforme, a continuación se secó en un horno de vacío a 140°C con una ligera purga de nitrógeno

55 durante la noche para producir una sílice-alúmina que contiene titanio. A continuación, se añadió una solución de 47 gramos de bifluoruro amónico en 500 mililitros de agua, y la mezcla se secó de nuevo bajo vacío a 140°C durante la

noche para producir una sílice-alúmina que contiene titanio fluorada.

La sílice-alúmina que contiene titanio fluorada contenía aproximadamente 6% en peso de titanio y 10% en peso de bifluoruro amónico. A continuación, se calcinó en aire seco durante 6 horas a 450°C. Cuando se probaba la actividad de polimerización con TEA, pero no compuesto organometálico, producía 53 gramos de polímero por gramo de sílice-alúmina que contiene titanio fluorada por hora. El polímero tenía un MI de cero y un HLMI de cero.

Ejemplo de referencia 4-B (Sílice-alúmina que contiene titanio fluorada)

Se probó de nuevo la actividad de polimerización de la sílice-alúmina que contiene titanio fluorada producida en el Ejemplo 4-A, excepto que además se añadió al reactor un compuesto organometálico. Daba una actividad muy mejorada de 4.680 gramos de polímero por gramo de sílice-alúmina que contiene titanio fluorada por hora. Así, el polímero obtenido era una combinación de una cantidad muy pequeña (aproximadamente 1% en peso) de polímero de peso molecular extremadamente alto a partir del propio titanio, y una mayoría de polímero de peso molecular inferior a partir del compuesto organometálico. El propio titanio contribuía así a un componente de alto peso molecular igual a aproximadamente 1% del polímero total.

Ejemplo 5

Control 5-A (Sílice-alúmina que contiene titanio fluorada)

Se impregnaron 113,13 gramos de sílice-alúmina Davison MS 13-110 con 140 mililitros una solución acuosa que contenía 1,32 gramos de bifluoruro amónico para producir una sílice-alúmina fluorada. Después de secarse en un horno de vacío durante la noche a 140°C, se calcinó en aire a 450°C durante tres horas. Se suspendió una muestra de 0,7 gramos de la sílice-alúmina fluorada en 10 mililitros de heptano al que se añadieron 0,7 mililitros de una solución en heptano que contenía 1 milimol de tetracloruro de titanio por mililitro de solución para producir una sílice-alúmina que contiene titanio fluorada. La mezcla se agitó durante 10 minutos, a continuación se lavó tres veces con 20 mililitros más de heptano, decantando el exceso de heptano en cada caso. Finalmente, la sílice-alúmina que contiene titanio fluorada se secó sobre nitrógeno mientras se calentaba. Cuando se probaba la actividad de polimerización con TEA, pero no compuesto organometálico, la sílice-alúmina que contiene titanio fluorada producía 540 gramos de polímero por gramo de sílice-alúmina que contiene titanio fluorada por hora. El polímero tenía un MI de cero y un HLMI casi de cero.

Ejemplo de referencia 5-B (Sílice-alúmina que contiene titanio fluorada)

Se probó de nuevo la actividad de polimerización de la sílice-alúmina que contiene titanio fluorada producida en el Ejemplo de control 5-A, excepto que se añadió al reactor un compuesto organometálico. Daba una actividad muy mejorada de 8.094 gramos de polímero por gramo de sílice-alúmina que contiene titanio fluorada por hora. El polímero tenía un índice de fluidez de 0,03 g/10 min. y un HLMI de 3,15 g/10 min., que era algo menor que lo esperado de un compuesto organometálico debido a que el polímero obtenido era una combinación de una cantidad muy pequeña (aproximadamente 6%) de polímero de peso molecular extremadamente alto producido a partir del propio titanio y una mayoría de polímero de peso molecular inferior procedente del compuesto organometálico. El propio titanio contribuía a un componente de alto peso molecular igual a aproximadamente 6% del polímero total.

Ejemplo 6

Control 6-A (Alúmina que contiene magnesio clorada)

Se impregnaron 23,76 gramos de alúmina Kerjen Grade B con 45 mililitros de una solución acuosa que contenía 6,10 gramos de hexahidrato de nitrato magnésico para producir una alúmina que contiene magnesio. Esto equivale a 1 milimol de magnesio por gramo de alúmina. Después de secarse en un horno de vacío durante la noche a 140°C, la alúmina que contiene magnesio se calcinó en aire a 600°C durante tres horas.

A continuación, la corriente gaseosa se cambió por nitrógeno y se inyectaron en la corriente de nitrógeno 2,5 mililitros de tetracloruro de carbono bajo el lecho de alúmina que contiene magnesio, donde se vaporizó y se hizo ascender a través del lecho para producir una alúmina que contiene magnesio clorada. Después de que se hubiera evaporado sustancialmente todo el tetracloruro de carbono, la alúmina que contiene magnesio clorada se enfrió hasta temperatura ambiente bajo nitrógeno, a continuación se almacenó en un recipiente de vidrio hermético al aire hasta que se usaba para una prueba de polimerización.

Cuando se probaba la actividad de polimerización con TEA y un compuesto organometálico, la alúmina que contiene magnesio clorada daba una actividad de 166 gramos de polímero por gramo de alúmina que contiene magnesio clorada por hora. Así, la presencia del magnesio parece disminuir la capacidad de la alúmina clorada para activar el compuesto organometálico (compárese con el Ejemplo de control 1-A).

Control 6-B (Alúmina que contiene magnesio y titanio clorada)

Una muestra de 7,25 gramos del material que contiene magnesio clorado del Ejemplo de control 6-A se suspendió en 25 mililitros de heptano a los que se añadieron 0,62 mililitros de tetracloruro de titanio para producir una alúmina

que contiene magnesio y titanio clorada. La mezcla se calentó hasta 80°C y se agitó durante 30 minutos. La alúmina que contiene magnesio y titanio clorada se dejó sedimentar, el líquido se decantó y la alúmina que contiene magnesio y titanio clorada se lavó con 3 porciones más de 25 mililitros de heptano a 90°C de un modo similar para retirar el titanio no absorbido. Finalmente, la alúmina que contiene magnesio y titanio clorada se secó sobre nitrógeno mientras se calentaba.

Cuando se probaba la actividad de polimerización con TEA, pero no compuesto organometálico, la alúmina que contiene magnesio y titanio clorada producía 810 gramos de polímero por gramo de alúmina que contiene magnesio y titanio clorada por hora. Obviamente, la presencia de magnesio mejora mucho la actividad del titanio (compárese con el Control 1-B). El polímero tenía un MI de cero y un HLMI de cero.

Ejemplo de referencia 6-C (Alúmina que contiene magnesio y titanio clorada)

Se probó de nuevo la actividad de polimerización de la alúmina que contiene magnesio y titanio clorada producida en el Ejemplo de control 6-B, excepto que se añadió al reactor un compuesto organometálico. Daba una actividad mejorada de 1.226 gramos de polímero por gramo de alúmina que contiene magnesio y titanio clorada por hora. El polímero obtenido era una combinación de una cantidad bastante grande (aproximadamente 65%) de polímero de peso molecular extremadamente alto procedente del propio titanio y una minoría de un polímero de peso molecular inferior procedente del compuesto organometálico. Debido a la gran contribución del titanio en este ejemplo, el polímero compuesto también tenía un MI de cero y un HLMI cercano a cero.

Ejemplo 7

Control 7-A (Alúmina que contiene cinc y magnesio clorada)

Se impregnaron 30,38 gramos de alúmina Kerjen Grade B con 60 mililitros de una solución acuosa que contenía 3,04 gramos de hexahidrato de cloruro magnésico y 3,04 gramos de cloruro de cinc para producir una alúmina que contiene cinc y magnesio. Después de secarse en un horno de vacío a 140°C, la alúmina que contiene cinc y magnesio se calcinó en aire seco a 600°C durante tres horas. A continuación, la corriente gaseosa se cambió por nitrógeno y se inyectaron en la corriente de nitrógeno 2,4 mililitros de tetracloruro de carbono bajo el lecho de alúmina que contiene cinc y magnesio, donde se vaporizó y se hizo ascender a través del lecho para producir una alúmina que contiene cinc y magnesio clorada. Después de que se hubiera evaporado sustancialmente todo el tetracloruro de carbono, la alúmina que contiene cinc y magnesio clorada se enfrió hasta temperatura ambiente bajo nitrógeno y a continuación se almacenó en un recipiente de vidrio hermético al aire hasta que se usaba para una prueba de polimerización.

Cuando se probaba la actividad de polimerización con TEA y un compuesto organometálico, la alúmina que contiene cinc y magnesio clorada daba una actividad de 1.223 gramos de polímero por gramo de la alúmina que contiene cinc y magnesio clorada. Así, la presencia del cinc parece incrementar la capacidad de la alúmina que contiene magnesio clorada para activar el compuesto organometálico (compárese con el Ejemplo de control 6-A). El polímero tenía un MI de 0,2, un HLMI de 3,6 y una relación HLMI/MI de 17, lo que es característico de los catalizadores de metaloceno (compárese con el Ejemplo de control 1-A).

Control 7-B (Alúmina que contiene titanio, cinc y magnesio clorada)

Una muestra de 9,92 gramos de la alúmina que contiene cinc y magnesio clorada procedente del Ejemplo 7-A se suspendió en 30 mililitros de heptano al que se añadían 15 mililitros de tetracloruro de titanio para producir una alúmina que contiene titanio, cinc y magnesio clorada. La mezcla se calentó hasta 80°C y se agitó durante 2 horas. La alúmina que contiene titanio, cinc y magnesio clorada se dejó sedimentar, el líquido se decantó y la alúmina que contiene titanio, cinc y magnesio clorada se lavó con 5 porciones más de 30 mililitros de heptano de un modo similar para retirar el titanio no absorbido. Finalmente, la alúmina que contiene titanio, cinc y magnesio clorada se secó sobre nitrógeno mientras se calentaba.

Cuando se probaba la actividad de polimerización con TEA, pero no compuesto organometálico, la alúmina que contiene titanio, cinc y magnesio clorada producía 919 gramos de polímero por gramo de alúmina que contiene titanio, cinc y magnesio clorada por hora. Obviamente, la presencia de cinc no desvirtuaba la actividad del titanio (compárese con el Ejemplo de control 6-B). El polímero tenía un MI de cero y un HLMI de cero.

Ejemplo de referencia 7-C (Alúmina que contiene titanio, cinc y magnesio clorada)

Se probó de nuevo la actividad de polimerización de la alúmina que contiene titanio, cinc y magnesio clorada producida en el Ejemplo de control 7-B, excepto que se añadió al reactor un compuesto organometálico. También se añadió hidrógeno al reactor para igualar aproximadamente 0,05 por ciento en moles del líquido de suspensión. Este ensayo daba una actividad de 865 gramos de polímero por gramo de alúmina que contiene titanio, cinc y magnesio clorada por hora. Habitualmente, la actividad de estas composiciones catalíticas se disminuye algo por la presencia de hidrógeno. Así, es difícil calcular las contribuciones relativas del titanio y el compuesto organometálico, pero el índice de fluidez del polímero indica una contribución bastante grande del titanio. El polímero compuesto tenía un MI de cero y un HLMI de cerca de cero.

Ejemplo 8

En las siguientes preparaciones, se impregnó sílice-alúmina Davison MS13-110 hasta humedad incipiente con una solución acuosa que contenía 10% del peso de la sílice-alúmina de bifluoruro amónico disuelto, según se describe previamente en el Ejemplo 4, para producir una sílice-alúmina fluorada. A continuación, la sílice-alúmina fluorada se secó en un horno de vacío durante la noche a 140°C. Posteriormente, se calcinó en aire a 450°C durante tres horas y se almacenó bajo nitrógeno seco. A continuación, tres muestras de la sílice-alúmina fluorada se suspendieron en heptano y se añadió dibutilmagnesio en la cantidad mostrada en la Tabla 2 para producir una alúmina que contiene magnesio fluorada. La mezcla se almacenó durante 10-15 minutos y a continuación se añadió una solución que contenía tetracloruro de titanio en heptano en la cantidad mostrada en la Tabla 2 para producir una alúmina que contiene titanio y magnesio fluorada. La mezcla se agitó durante 10 minutos, a continuación se lavó tres veces con más heptano y el heptano en exceso se decantó en cada caso. Finalmente, la alúmina que contiene titanio y magnesio fluorada se secó sobre nitrógeno mientras se calentaba.

Como se puede observar en la Tabla 2, las tres muestras se elaboraron para contener diferentes cantidades de titanio y magnesio. Se probó la actividad de polimerización de cada una de estas muestras con TEA pero en ausencia de un compuesto organometálico. Estos ensayos son los Ejemplos 8-A, 8-C y 8-E. A medida que se incrementan las concentraciones de titanio y magnesio, la actividad también se incrementa de 56 (g/g)/h a 1.070 (g/g)/h y a continuación hasta 3.425 (g/g)/h. En todos los casos, el polímero obtenido tenía un MI de cero y un HLMI de cero.

A continuación, se probó la polimerización de las tres muestras en presencia de un compuesto organometálico. Esto también se muestra en la Tabla 2 como Ejemplos 8-B, 8-D y 8-F. La actividad total de estas composiciones catalíticas permanecía relativamente constante a 9.000-10.000 gramos de polímero por gramo de sílice-alúmina que contiene titanio y magnesio fluorada. Sin embargo, la contribución relativa del titanio se incrementaba bajando en la serie, desde menos de 1% en peso para el Ejemplo de la invención 8-B, a aproximadamente 10% en peso para el Ejemplo 8-D, hasta casi 50% en peso en el Ejemplo 8-F.

La contribución del titanio se puede observar al comparar el polímero de los Ejemplos 8-A a 8-F. El MI disminuía desde 0,23 en el primero hasta cero en el último, y el HLMI disminuía desde 4,2 hasta cero.

Ejemplo 9

Las composiciones catalíticas descritas previamente también se usaron en una planta piloto de reactor cíclico para preparar polímeros para pruebas a gran escala. Se encontró que los polímeros elaborados según esta invención tenían una resistencia en estado fundido superior cuando se soplaban como una película que una película producida a partir de catalizadores de metalloceno típicos. Se prepararon siete copolímeros de etileno-hexeno, denominados Ejemplos 9A a 9G, según el siguiente procedimiento.

Se prepararon polímeros de etileno en un procedimiento en forma de partículas continuo (también conocido como un procedimiento en suspensión) al poner en contacto una composición catalítica con un monómero y opcionalmente uno o más comonómeros de α -olefina, tales como 1-hexeno. El medio y la temperatura se seleccionaron así de modo que el copolímero se produjera como partículas sólidas y se recuperara en esa forma. Etileno que se había secado sobre alúmina activada se usó como el monómero. Isobutano que se había desgasificado mediante fraccionación y secado sobre alúmina se usó como el diluyente.

El reactor era un circuito tubular de 15,2 cm lleno de líquido que tenía un volumen de 87 litros (23 galones). Se usó isobutano líquido como el diluyente, y ocasionalmente se añadió algo de hidrógeno para regular el peso molecular del polímero. La presión del reactor era aproximadamente 4 MPa (aproximadamente 580 psi). La temperatura del reactor era 82°C (180°F). El reactor se hizo funcionar para tener un tiempo de permanencia de 1,25 horas. Los componentes de la composición catalítica se añadieron a través de un alimentador de retención de bola circulante de 35 centímetros cúbicos. En condiciones estacionarias, la velocidad de alimentación de isobutano era aproximadamente 46 litros por hora, la velocidad de alimentación de etileno era aproximadamente 13,6 kg (30 libras) por hora y la velocidad de alimentación de 1-hexeno se variaba entre 4,5 y 6,8 kg (10 y 15 libras) por hora para controlar la densidad del polímero. Las concentraciones de la composición catalítica en el reactor variaban de 0,001 a aproximadamente 1% en peso basado en el peso del contenido del reactor. El polímero se retiró del reactor a la velocidad de aproximadamente 11,3 kg (25 libras) por hora y se recuperó en una cámara de vacío. Se usó una secadora Vulcan para secar el polímero bajo nitrógeno a aproximadamente 60-80°C. Se usó trietilaluminio (TEA) como el compuesto de organoaluminio a las concentraciones listadas posteriormente. Se utilizó dicloruro de bis-n-butilciclopentadienilcirconio como el compuesto organometálico. Para evitar la acumulación de energía estática en el reactor, habitualmente se añadía una pequeña cantidad (<5 ppm en peso de diluyente) de un agente antiestático comercial vendido como Stadis® 450 de E. I. Du Pont De Nemours and Company.

Las características específicas de cada uno de estos siete polímeros se listan posteriormente:

El Polímero 9A se preparó usando una sílice-alúmina fluorada preparada según el Ejemplo 3A. No tenía titanio ni magnesio. El compuesto organometálico se añadió al reactor hasta igual a 5,9 ppm en peso basado en el peso del diluyente. El trietilaluminio se añadió hasta igual a 73 ppm en peso basado en el peso del diluyente. El Polímero 9A

tenía un índice de fluidez de 4,04 g/10 min., un índice de fluidez con alta carga de 70,8 g/10 min., una relación HLMI/MI de 17,5 y una densidad de 0,9189 g/cm³.

El Polímero 9B se preparó usando el compuesto de óxido sólido tratado preparado en el Ejemplo 4. El compuesto de óxido sólido tratado contenía titanio pero no magnesio. El compuesto organometálico se añadió hasta igual a 5,2 ppm basado en el peso del diluyente. Se añadió trietilaluminio hasta igual a 69 ppm basado en el peso del diluyente. El Polímero 9B tenía un índice de fluidez de 3,43 g/10 min., un índice de fluidez con alta carga de 59,4 g/10 min., una relación HLMI/MI de 17,3 y una densidad de 0,9188 g/cm³.

El Polímero 9C se preparó usando un compuesto de óxido sólido tratado preparado según el Ejemplo 5B, excepto que contenía 0,5 milimoles de titanio por gramo de compuesto de óxido sólido. El compuesto de óxido sólido tratado no tenía magnesio. El compuesto organometálico se añadió hasta igual a 0,73 ppm basado en el peso del diluyente. Se añadió trietilaluminio hasta igual a 72 ppm basado en el peso del diluyente. El Polímero 9C tenía un índice de fluidez de 1,61 g/10 min., un índice de fluidez con alta carga de 27,5 g/10 min., una relación HLMI/MI de 17,1 y una densidad de 0,9276 g/cm³.

El Polímero 9D se preparó usando un compuesto de óxido sólido tratado preparado según el Ejemplo 5B, excepto que contenía 0,5 milimoles de titanio por gramo de compuesto de óxido sólido tratado. El compuesto de óxido sólido tratado no tenía magnesio. El compuesto organometálico se añadió hasta igual a 0,69 ppm basado en el peso del diluyente. Se añadió trietilaluminio hasta igual a 70 ppm basado en el peso del diluyente. El Polímero 9D tenía un índice de fluidez de 2,52 g/10 min., un índice de fluidez con alta carga de 44,8 g/10 min., una relación HLMI/MI de 17,8 y una densidad de 0,9163 g/cm³.

El Polímero 9E se preparó usando un compuesto de óxido sólido tratado preparado según el Ejemplo 8, excepto que representa un caso extremo de carga de titanio. El compuesto de óxido sólido tratado contenía 1,5% en peso de magnesio y 1,2 milimoles de titanio por gramo de compuesto de óxido sólido tratado. El compuesto organometálico se añadió hasta igual a 2,7 ppm basado en el peso del diluyente. Se añadió trietilaluminio hasta igual a 60 ppm basado en el peso del diluyente. El Polímero 9E tenía un índice de fluidez de 0,4 g/10 min., un índice de fluidez con alta carga de 15,5 g/10 min., una relación HLMI/MI de 38,8 y una densidad de 0,9383 g/cm³.

El Polímero 9F se preparó usando un compuesto de óxido sólido tratado preparado según el Ejemplo 8. El compuesto de óxido sólido tratado contenía 0,05% en peso de magnesio y 0,04 milimoles de titanio por gramo de compuesto de óxido sólido tratado. El compuesto organometálico se añadió hasta igual a 1,64 ppm basado en el peso del diluyente. Se añadió trietilaluminio hasta igual a 10 ppm basado en el peso del diluyente. El Polímero 9F tenía un índice de fluidez de 1,35 g/10 min., un índice de fluidez con alta carga de 34,3 g/10 min., una relación HLMI/MI de 25,4 y una densidad de 0,9273 g/cm³.

El Polímero 9G se preparó usando un compuesto de óxido sólido tratado preparado según el Ejemplo 3A. No tenía titanio ni magnesio. El compuesto organometálico se añadió hasta igual a 1,46 ppm basado en el peso del diluyente. Se añadió trietilaluminio hasta igual a 11 ppm basado en el peso del diluyente. El Polímero 9G tenía un índice de fluidez de 0,94 g/10 min., un índice de fluidez con alta carga de 18,5 g/10 min., una relación HLMI/MI de 19,7 y una densidad de 0,9184 g/cm³.

Los polímeros de la invención se caracterizan por distribuciones de pesos moleculares (MWD) que consisten en picos estrechos grandes centrados por debajo de un peso molecular de 100.000 (p. ej. 60.000) con una altura de picos de la MWD normalizada entre 0,8 y 1,1 (p. ej. 0,94) y componentes pequeños de alto peso molecular que se extienden hasta pesos moleculares por encima de 10.000.000 donde el porcentaje de la masa por encima de 1.000.000 está en el intervalo de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 4,0% (p. ej. 3,5%) de la masa del polímero. Véase el Polímero 9F en la Representación de la Distribución de Pesos Moleculares mostrada en la Figura 1. Los Polímeros 9B, 9C, 9D también tienen indicaciones de componente de alto peso molecular cuando se usa un detector de la viscosidad que son casi indistinguibles del ruido en la señal del detector de concentración (detector del índice de refracción diferencial). Los polímeros de control 9A y 9G no muestran evidencia de un componente de alto peso molecular en la señal del detector de viscosidad ni en el de concentración. Los componentes de alto peso molecular también se pueden observar en la Figura 2, que es una representación de la señal de un cromatógrafo de penetración en gel a lo largo del tiempo. El componente de alto peso molecular de los polímeros 9B-9F se muestra claramente en los picos antes de los picos estrechos grandes del resto de la distribución de pesos moleculares del polímero.

El componente de alto peso molecular de la distribución de pesos moleculares también se puede observar mediante la polidispersidad y la relación del peso molecular promedio z al peso molecular promedio en peso (M_z/M_w) según se muestra en la Tabla 3. Las polidispersidades de los ensayos de control 9A y 9G eran 2,64 y 3,13, respectivamente, mientras que las polidispersidades para los ensayos 9B-9F variaban de 3,55 a 7,46. El componente de alto peso molecular se muestra aún más claramente mediante M_z/M_w donde los ensayos de control 9A y 9G tenían una relación de 2,19 y 2,44, respectivamente, y los ensayos de la invención tenían una relación de 9,85 a 68,91.

Las viscosidades dinámicas en estado fundido de estos polímeros, con distribuciones de pesos moleculares como las descritas previamente, a menudo se caracterizan por un repunte en la magnitud del logaritmo de la viscosidad

compleja, $\log [\eta^*(\omega)]$, a medida que el logaritmo de la medida de la frecuencia angular, $\log \omega$, disminuye desde 1,0 hasta 0,03 rad/s. Esto es, la pendiente de la curva de $\log [\eta^*(\omega)]$ frente a $\log \omega$ se incrementa (se hace menos negativa) a medida que la frecuencia angular se incrementa desde 0,03 hasta 1,0 rad/s. Véase el Polímero 9B en la representación de la viscosidad dinámica en estado fundido frente a la frecuencia mostrada en la Figura 2. Esto está en contraste con el comportamiento típicamente observado en polímeros sin el componente de alto peso molecular, donde la viscosidad tiende a aproximarse asintóticamente a un valor constante, la viscosidad con cizalladura cero, según disminuye la frecuencia de medida. Esto es, la pendiente de la curva de $\log [\eta^*(\omega)]$ frente a $\log \omega$ disminuye (se hace más negativa) a medida que la frecuencia angular se incrementa desde 0,3 hasta 1,0 rad/s. Véanse los Polímeros 9A, 9E y 9G en la Figura 2. Este repunte puede ser obvio o no para los polímeros de la invención. Véase el Polímero 9F en la Figura 2.

Sin embargo, incluso cuando no es evidente el comportamiento de viscosidad descrito previamente, una característica de los polímeros en esta invención se muestra en el comportamiento del logaritmo de la curva del módulo de almacenamiento con cizalladura, $\log G'$, como una función del logaritmo de la frecuencia de medida, $\log \omega$. Las curvas de $\log G'$ frente a $\log \omega$ de estos polímeros se caracterizan por una inflexión positiva en estas curvas a medida que se incrementa la frecuencia de medida desde 0,03 hasta 100 rad/s, habitualmente en el intervalo entre 0,1 y 10 rad/s. Esto es, las pendientes de las curvas de $\log G'$ frente a $\log \omega$ se incrementan (se hacen más positivas) en algún lugar del intervalo de medida. Este incremento en la pendiente puede estar seguido o no por la disminución más habitual en la pendiente a medida que se aproximan las frecuencias de medida más altas. Este comportamiento también se puede describir en que la segunda derivada de la curva de G' frente a $\log \omega$ tiene un segmento que es positivo a lo largo del intervalo de medida. Véanse los Polímeros 9B, 9C, 9D y 9F en la representación del Módulo de Almacenamiento con Cizalladura en la Figura 3.

Esto está en contraste con el comportamiento de polímeros que no poseen el pequeño componente de alto peso molecular, donde las pendientes de las curvas de $\log G'$ frente a $\log \omega$ tienden típicamente a disminuir (se hacen menos positivas) suavemente a lo largo del intervalo de medida. Este comportamiento más normal también se puede describir como que la segunda derivada de la curva de $\log G'$ frente a $\log \omega$ normalmente es negativa a lo largo de la frecuencia de medida. Véanse los Polímeros 9A, 9E y 9G en las representaciones del Módulo de Almacenamiento con Cizalladura en la Figura 3.

Tabla 1: Ejemplos 1-7										
Ejemplo	Inversión o Control	Compuesto de Prueba	Compuesto Organometálico	Compuesto de Prueba	Rendimiento de Polímero	Tiempo de Marcha	Actividad*	HLMl	MI	HLMl/MI
Unidades				Gramos	Gramos	minutos	(g/g)/h	g/10 min.	g/10 min.	
1-A	Control	Cl-Alúmina	Sí	0,2058	351,5	63,0	1,627	4,3	0,27	16
1-B	Control	Cl/Ti-Alúmina	No	0,1320	1,0	15,5	29	0	0	NE
1-C	Inversión	Cl/Ti-Alúmina	Sí	0,0810	161,0	30,3	3.936	2,5	0,12	21
2-A	Referencia	Alúmina tratada con TiCl ₄	Sí	0,9341	265	30,3	562	0	0	NE
2-B	Control	Sílice tratada con TiCl ₄	Sí	0,2200	17	60,0	77	0	0	NE
3-A	Control	F-Alúmina	Sí	0,2574	43,9	54,7	187	3,44	0,18	19
3-B	Control	F-Ti/Alúmina	No	0,1206	4,0	16,0	124	0	0	NE
3-C	Referencia	F-Ti/Alúmina	Sí	0,0673	41,0	33,5	1.091	0,71	0,005	142
4-A	Control	F-Ti/Sílice-Alúmina	No	0,5428	30,0	62,1	53	0	0	NE
4-B	Referencia	F-Ti/Sílice-Alúmina	Sí	0,0350	178,0	65,2	4.680			
5-A	Control	F-Ti/Sílice-Alúmina	No	0,4849	267,0	61,2	540	0,03	0,00	NE

Tabla 1: Ejemplos 1-7											
5-B	Referencia	S-Ti/Sílice-Alúmina	Sí	0,0505	109,0	16,0	8.094	3,15	0,16	19,4	
6-A	Control	Cl-Mg/Alúmina	Sí	0,1444	16,0	40,1	166				
6-B	Control	TiCl ₄ + Cl-Mg/Alúmina	No	0,1383	112,0	60,0	810	0	0	NE	
6-C	Referencia	TiCl ₄ + Cl-Mg/Alúmina	Sí	0,0514	63,0	60,0	1.226	0,004	0	NE	
7-A	Control	Cl-Zn y Mg/Alúmina	Sí	0,0548	67	60,0	1.223	3,58	0,2	17,9	
7-B	Control	TiCl ₄ sobre Cl-Zn y Mg/Alúmina	No	0,1609	176	71,4	919	0	0	NE	
7-C	Referencia	TiCl ₄ sobre Cl-Zn y Mg/Alúmina	Sí	0,1114	97	60,4	865	0,008	0	NE	
*Actividad – (gramos de polímero por gramo de compuesto de prueba)/hora											

Tabla 2: Ejemplo 8

Ejemplo	Compuesto de Prueba	Mg	TiCl ₄	Compuesto Organometálico	Compuesto de Prueba	Rendimiento de Polímero	Tiempo de Marcha	Actividad*	MI	HMI	HLM/MI
Unidades		% en peso	mmol/g de compuesto de óxido sólido		Gramos	Gramos	minutos	(g/g)/h	(g/10 min.)	(g/10 min.)	
8-A Control	TiCl ₄ + MgBu ₂ + F-Sílice-Alúmina	0,03	0,026	No	0,3460	20	62,0	56	0	0	NE
8B Invención	TiCl ₄ + MgBu ₂ + F-Sílice-Alúmina	0,03	0,026	Sí	0,0594	198	20,0	10.000	0,23	4,18	18,2
Referencia 8-C	TiCl ₄ + MgBu ₂ +	0,20	0,165	No	0,0809	88	61,0	1.070	2,5	0,12	
Referencia 8-D	TiCl ₄ + MgBu ₂ + F-Sílice-Alúmina	0,20	0,165	Sí	0,0244	226	60,0	9.262	0	0	
8-E Control	TiCl ₄ + MgBu ₂ + F-Sílice-Alúmina	1,50	1,24	No	0,0584	100	30,0	3.425	0	0	NE
Referencia 8-F	TiCl ₄ + MgBu ₂ + F-Sílice-Alúmina	1,50	1,24	Sí	0,0335	219	45,0	8.716	0	0	NE
*Actividad – (gramos de polímero por gramo de compuesto de prueba)/hora											

Tabla 3						
Ejemplo 9						
	Ensayo N°	Mn	Mw	Mz	Mw/Mn	Mz/Mw
comparativo	9A	25,2	66,44	145,8	2,64	2,19
comparativo	9B	26,33	122,71	8455,5	4,66	68,91
comparativo	9C	32,81	126,79	3839,8	3,86	30,28
comparativo	9D	28,61	101,54	3376,9	3,55	33,26
comparativo	9E	26,01	182,11	1793,4	7,00	9,85
	9F	32,88	245,41	7606,8	7,46	31,00
comparativo	9G	35,12	109,86	268,3	3,13	2,44

REIVINDICACIONES

1. Un polímero que tiene un índice de fluidez que varía de 0,01 a 100 g/10 min. determinado según ASTM D1238 a 190°C con un peso de 2,16 kg, una densidad que varía de 0,90 a 0,97 g/cm³, una polidispersidad (M_w/M_n) entre 2,5 y 20, una relación de cizalladura (HLMI/MI) entre 10 y 250 donde el HLMI se determina según ASTM D1238 a 190°C con un peso de 21,6 kg, y una distribución de pesos moleculares que comprende un pico centrado por debajo de un peso molecular de 100.000 y un componente de alto peso molecular que se extiende hasta pesos moleculares por encima de 10.000.000, donde el porcentaje de la masa por encima de 1.000.000 varía de 0,2 a 4% de la masa de dicho polímero, en donde el polímero es un homopolímero comprendido por residuos de monómero que tienen de 2 a 20 átomos de carbono por molécula o el polímero es un copolímero que comprende residuos de monómero y uno o más residuos de comonómero que tienen cada uno de 2 a 20 átomos de carbono por molécula.
2. El polímero según la reivindicación 1, en donde dicho polímero tiene un índice de fluidez que varía de 0,1 a 10 g/10 min., una densidad que varía de 0,905 a 0,94 g/cm³, una relación M_w/M_n entre 3 y 10 y una relación de cizalladura (HLMI/MI) entre 10 y 100.
3. El polímero según la reivindicación 2, donde dicho polímero tiene un índice de fluidez que varía de 0,5 a 5 g/10 min., una densidad que varía de 0,91 a 0,93 g/cm³, una relación M_w/M_n entre 3,5 y 10 y una relación de cizalladura (HLMI/MI) entre 10 y 25.
4. El polímero según la reivindicación 1, en donde el polímero tiene un índice de fluidez que varía de 0,01 a 10 g/10 min., una densidad que varía de 0,905 a 0,94 g/cm³, una polidispersidad (M_w/M_n) entre 3 y 15 y una relación de cizalladura (HLMI/MI) entre 10 y 100.
5. El polímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde la pendiente de una curva de log G' (módulo de almacenamiento) frente a log ω (frecuencia) se incrementa a lo largo de alguna parte del intervalo cuando la frecuencia se incrementa desde 0,03 hasta 100 rad/s.
6. El polímero según la reivindicación 5, en donde la pendiente de la curva de log G' (módulo de almacenamiento) frente a log ω (frecuencia) se incrementa cuando la frecuencia se incrementa desde 0,1 a 10 rad/s.
7. El polímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde la segunda derivada de una curva de log G' (módulo de almacenamiento) frente a log ω (frecuencia) tiene un segmento que es positivo a lo largo de un intervalo de frecuencia de 0,03 a 100 rad/s.
8. El polímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde la pendiente de una curva de log $[\eta^*(\omega)]$ frente a log ω del polímero tiene un intervalo en el que se incrementa (se hace menos negativa) a medida que la frecuencia angular se incrementa desde 0,03 hasta 1,0 rad/s.
9. El polímero según la reivindicación 8, que tiene una relación de cizalladura (HLMI/MI) entre 10 y 100, una polidispersidad (M_w/M_n) entre 3,5 y 10 y una relación M_z/M_w de 5 a 80.
10. El polímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde el polímero tiene una relación M_z/M_w de 5 a 80, tal como de 10 a 60.
11. El polímero según la reivindicación 1, en donde el polímero tiene un índice de fluidez que varía de 0,1 a 10 g/10 min., tal como de 0,5 a 5 g/10 min., y en donde el polímero tiene una densidad que varía de 0,905 a 0,94 g/cm³, tal como de 0,91 a 0,93 g/cm³, y en donde el polímero tiene una relación de cizalladura (HLMI/MI) entre 10 y 25.
12. Un artículo que comprende un polímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, seleccionado preferiblemente de recipientes y utensilios domésticos, productos pelliculares, bidones, depósitos para combustible, tubos, geomembranas y revestimientos.

DISTRIBUCIÓN DE PESOS MOLECULARES

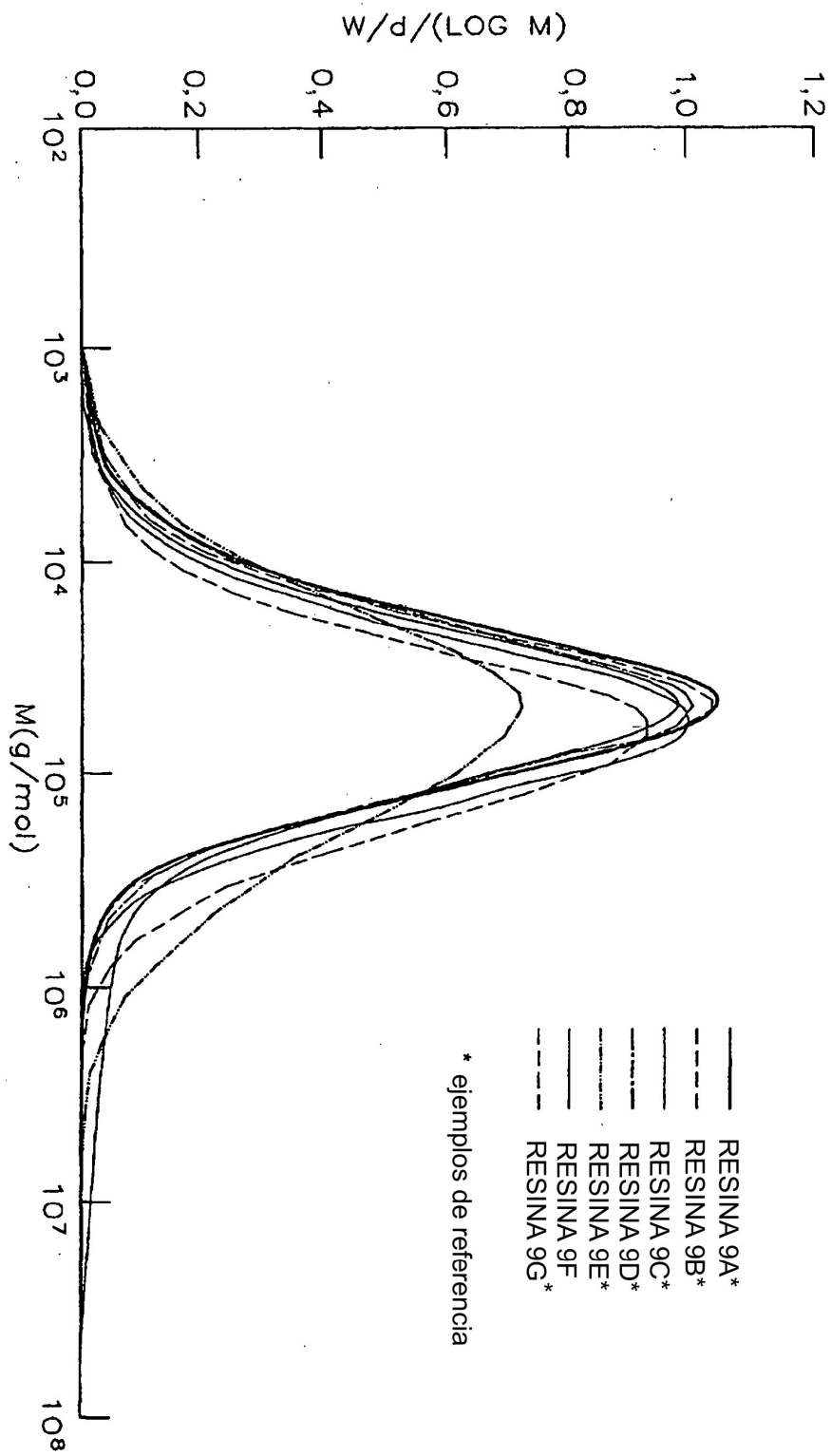


FIG. 1

VISCOSIDAD DINÁMICA DE LA MASA FUNDIDA FRENTE A FRECUENCIA

MEDIDA A 190°C

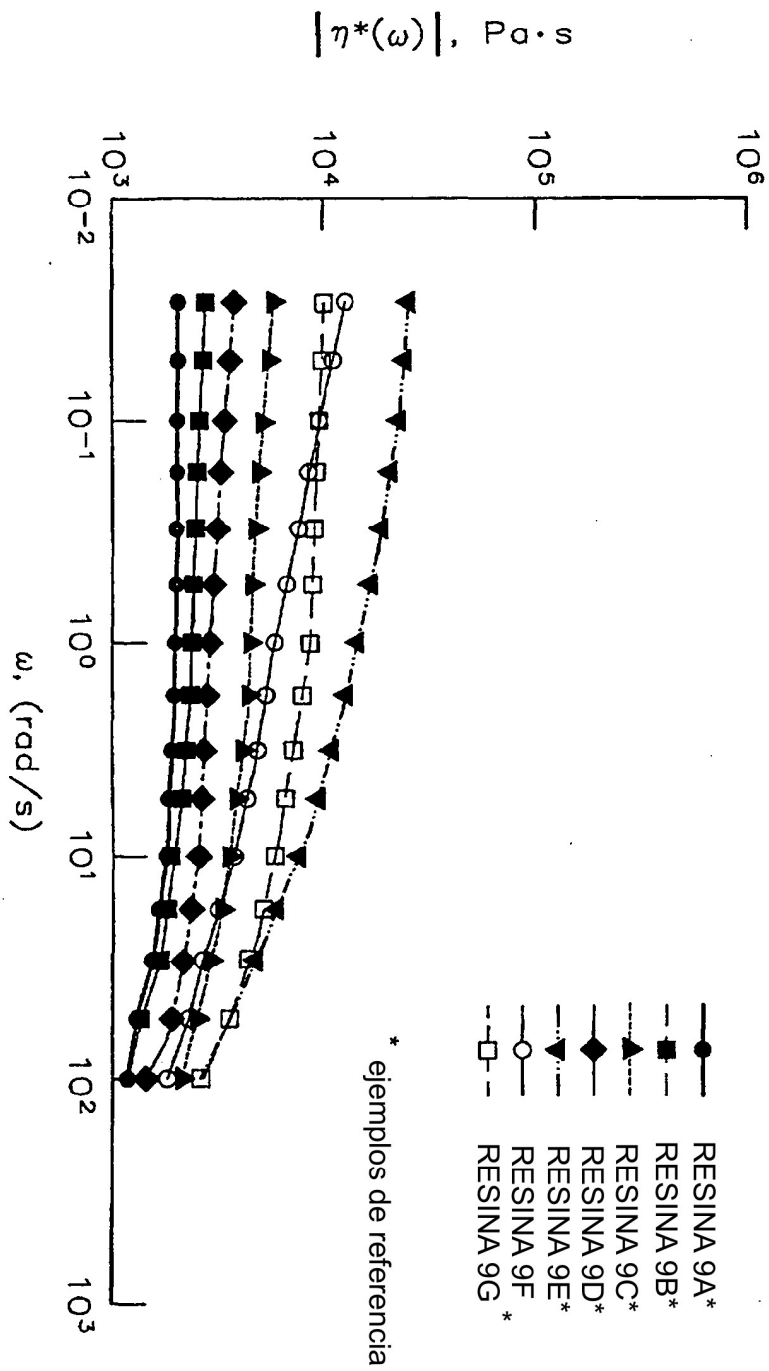


FIG. 2

MÓDULO DE ALMACENAMIENTO CON CIZALLADURA FRENTE A FRECUENCIA

MEDIDO A 190°C

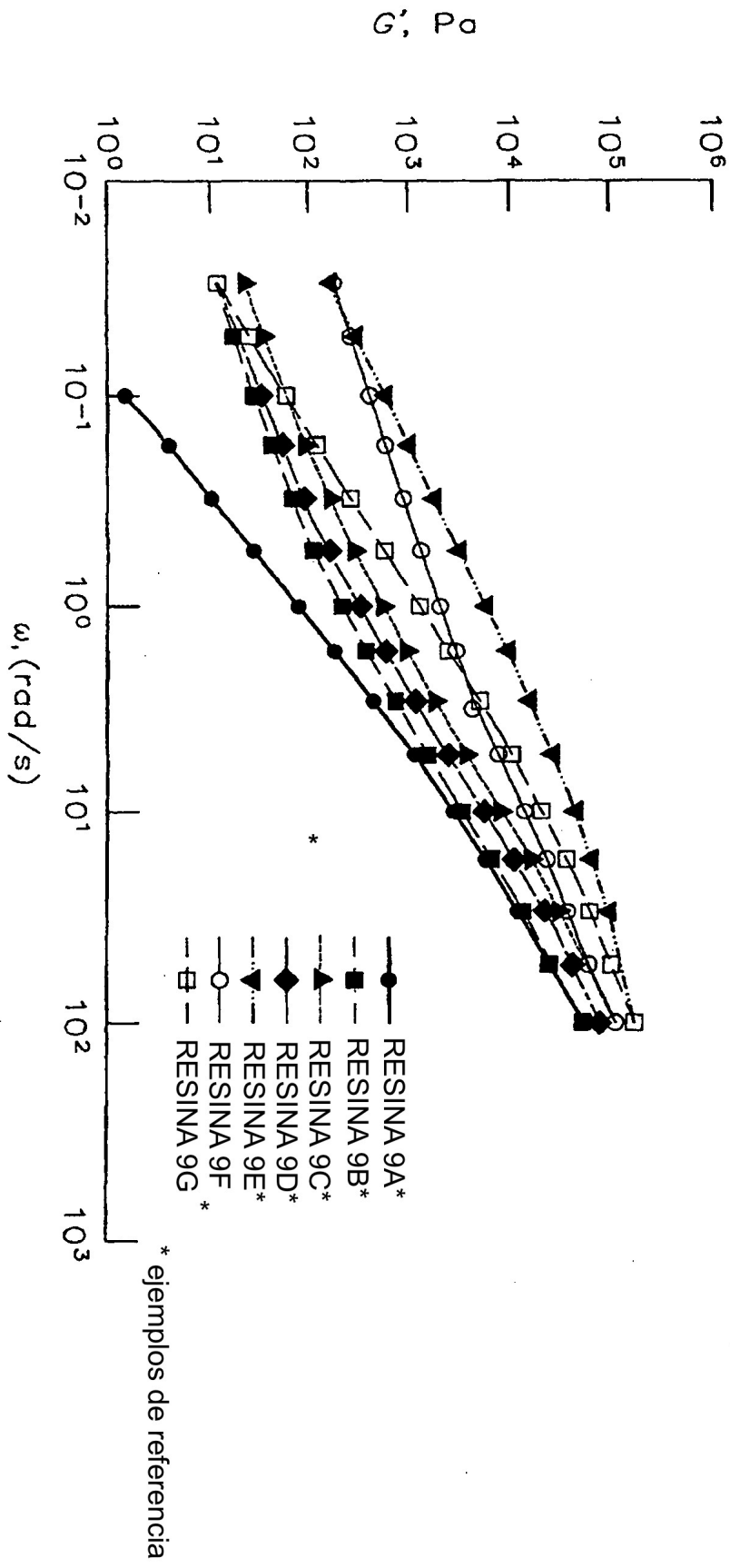


FIG. 3

SEÑAL DEL DETECTOR DE VISCOSIDAD

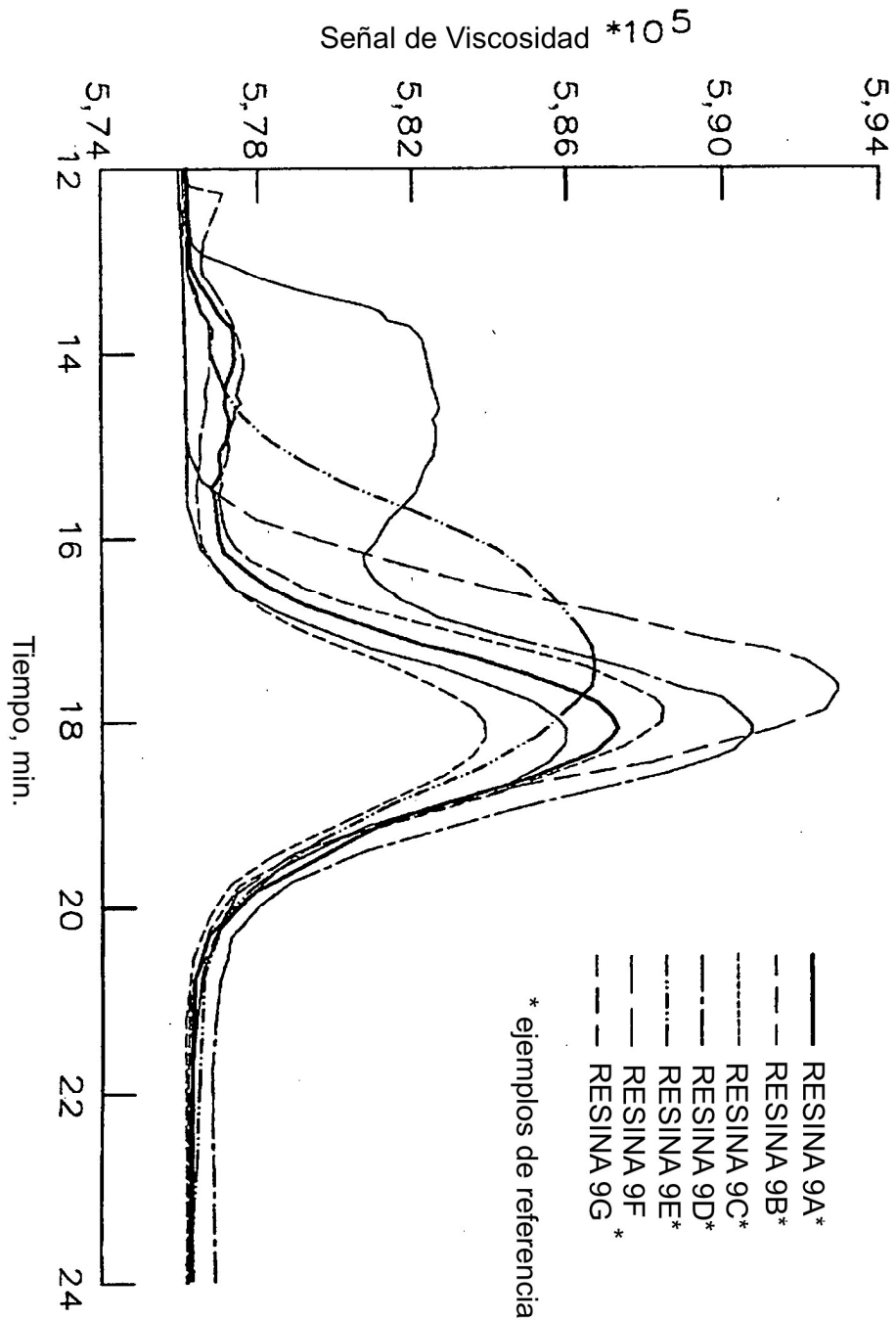


FIG. 4