

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 576 843**

51 Int. Cl.:

C08F 210/16 (2006.01)

C08F 4/642 (2006.01)

C08F 4/6592 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

C08J 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.01.2005 E 10075330 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.03.2016 EP 2380919**

54 Título: **Composiciones catalizadoras y poliolefinas para aplicaciones de revestimiento por extrusión**

30 Prioridad:

09.01.2004 US 755083

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.07.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**JENSEN, MICHAEL D.;
MARTIN, JOEL L.;
MUNINGER, RANDY;
SUKHADIA, ASHISH M.;
THORN, MATTHEW;
MCDANIEL, MAX P.;
BENHAM, ELIZABETH A.;
JERDEE, GARY y
YANG, QING**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 576 843 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

Composiciones catalizadoras y poliolefinas para aplicaciones de revestimiento por extrusión

La presente invención se refiere al campo de las poliolefinas.

5 Existe una constante búsqueda para desarrollar nuevos catalizadores de polimerización de olefinas, procedimientos de activación de catalizadores y procedimientos para fabricar y usar catalizadores, que proporcionarán actividades catalíticas mejoradas y materiales poliméricos adaptados a usos finales específicos.

10 Un tipo de sistema catalizador comprende compuestos de metaloceno, que han mostrado ser prometedores para adaptar propiedades poliméricas. Sin embargo, sigue habiendo desafíos significativos en el desarrollo de catalizadores que puedan proporcionar polímeros preparados de manera personalizada, con un conjunto específico de propiedades deseadas. Lo que se necesitan son nuevas composiciones catalizadoras y procedimientos para fabricar las composiciones catalizadoras que proporcionen altas actividades de polimerización y permitirán mantener las propiedades de los polímeros dentro de los intervalos de especificación deseados.

15 La presente invención abarca polímeros y copolímeros de etileno. En el curso de un examen de catalizadores de polimerización de olefinas a base de metaloceno, se descubrió que un sistema catalizador de metaloceno dual proporcionaba una combinación útil de propiedades de poliolefinas, tales como índice de fusión, densidad, polidispersión, ramificación de cadena larga, propiedades reológicas y similares. En un aspecto, por ejemplo, los catalizadores y los procedimientos pueden proporcionar resinas de polietileno usando una plataforma de fabricación de suspensión en bucle, a baja presión, que alcanza las características de procesamiento y de propiedades que son adecuadas para aplicaciones de revestimiento por extrusión.

20 La presente invención se refiere a un polímero de etileno como se expone en las reivindicaciones adjuntas.

Aún otro aspecto de la presente invención es un polímero de etileno en el que el estrechamiento del polímero a 91,44 m/min (300 pies/min) de velocidad de línea es de 7,62 a 20,32 cm/lado (3 a 8 pulgadas/lado). En otro aspecto, el polímero de etileno de la presente invención se caracteriza por un estrechamiento a 274,32 m/min (900 pies/min) de velocidad de línea de 7,62 a 20,32 cm/lado (3 a 8 pulgadas/lado). Para los fines de la presente invención, "estrechamiento" es un término técnico que se refiere a la reducción en anchura de la película de polímero extruida desde la anchura de extrusión a la anchura final o de extracción.

25 Aún otro aspecto de la presente invención es un polímero de etileno en el que la presión de cabeza del extrusor a 90,72 kg/h (200 lb/h) de tasa de extrusión es de 3,45 MPa (500 psi) a 13,79 MPa (2000 psi). En otro aspecto, el polímero de etileno de la presente invención se caracteriza por una carga de motor del extrusor a 90,72 kg/h (200 lb/h) de tasa de extrusión de 40 a 120 amperios.

30 Otro aspecto de la presente invención es un polímero de etileno en el que la resistencia al desgarro de Elmendorf MD es mayor que o igual a 2,1 g/lb/resma. En otro aspecto, el polímero de etileno de la presente invención se caracteriza por una resistencia al impacto de Spencer mayor que o igual a 0,010 g/lb/resma. Aún otro aspecto de la presente invención es un polímero de etileno en el que la fuerza de adhesión de estallido es mayor que o igual al 95 %. El ensayo de fuerza de adhesión de estallido determina la fuerza de unión de un revestimiento plástico a un sustrato de papel y es útil cuando se adhiere un material no poroso a un material poroso.

35 Aún otro aspecto de la presente invención es un polímero de etileno en el que la temperatura de inicio de la pegajosidad en caliente a la que se desarrolla una resistencia a la pegajosidad en caliente de 1 N/25 mm es menor que o igual a 110 °C. En otro aspecto, el polímero de etileno de la presente invención se caracteriza por una resistencia de sello última (ASTM F88) mayor que o igual a 612,94 N/m (3,5 lbf/pulgada).

40 La presente invención también abarca un artículo que comprende el polímero producido con la composición catalizadora descrita en el presente documento.

Estos y otras características, aspectos, realizaciones y ventajas de la presente invención se harán evidentes después de una revisión de la siguiente descripción detallada de las características descritas.

45 **Breve descripción de los dibujos**

La Figura 1 proporciona datos comparativos de presión de cabeza del extrusor para las resinas de la presente invención.

La Figura 2 proporciona datos comparativos de carga de motor del extrusor para las resinas de la presente invención.

50 La Figura 3 ilustra datos comparativos para el estrechamiento (pulgadas por lado) a 91,44 m/min (300 pies/min) de velocidad de línea para las resinas de la presente invención.

La Figura 4 ilustra datos comparativos para el estrechamiento (pulgadas por lado) a 274,32 m/min (900 pies/min) de velocidad de línea para las resinas de la presente invención.

La Figura 5 ilustra datos comparativos para el estrechamiento por lado como una función de la velocidad de línea

(reducción) para las resinas de metalloceno único (arriba), las resinas de metalloceno dual A y B (centro) y las resinas de metalloceno dual C (abajo) de la presente invención.

La Figura 6 proporciona datos comparativos para las resistencias al desgarro de Elmendorf de las resinas de la presente invención, ensayadas con sustrato de papel Kraft, en las direcciones de la máquina (MD) y transversal (TD). Las barras sombreadas más claras (segundas) para cada resina representan el desgarro TD.

La Figura 7 proporciona datos comparativos para la resistencia al impacto de Spencer de las resinas de la presente invención, ensayadas con sustrato de papel Kraft.

La Figura 8 proporciona datos comparativos para la fuerza de adhesión de estallido de las resinas de la presente invención, ensayadas con sustrato de papel Kraft.

La Figura 9 proporciona curvas de resistencia a la pegajosidad en caliente para las resinas de la presente invención. Sólo se muestran las líneas que conectan puntos de datos para la PE4517, DC-C-1 y DC-C-2 para mantener la claridad visual.

La Figura 10 proporciona curvas de resistencia de sello última para las resinas de la presente invención. Sólo se muestran las líneas que conectan puntos de datos para la PE4517, DC-C-1 y DC-C-2 para mantener la claridad visual.

Figura 11. La Figura 11(a) ilustra datos de peso molecular para las resinas de la presente invención derivados de análisis SEC-MALS. La Figura 11(b) ilustra el grado de ramificación de cadena larga (número de LCB/1.000 carbonos del esqueleto) en función del peso molecular medio ponderal determinado a partir de SEC-MALS.

Figura 12. La Figura 12(a) ilustra la carga de motor en función de la viscosidad de cizallamiento a 100 l/s de velocidad de cizallamiento para las resinas de la presente invención. La Figura 12(b) representa gráficamente la caída de presión de cabeza del extrusor en función de la viscosidad de cizallamiento a 100 l/s de velocidad de cizallamiento para las resinas de la presente invención. En ambas Figuras 12(a) y 12(b), las líneas sólidas son solamente líneas de tendencia.

Figura 13. La Figura 13(a) ilustra el estrechamiento por lado en función de la viscosidad a cizallamiento cero para las resinas de la presente invención. La Figura 13(b) ilustra el estrechamiento por lado como una función del Parámetro de Cizallamiento Recuperable a 0,03 l/s. En ambas Figuras 13(a) y 13(b), la línea sólida es una línea de tendencia solamente y el símbolo con forma de diamante representa datos para la resina PE4517 para comparación.

La Figura 14 demuestra la velocidad de línea máxima en función de la viscosidad a bajo cizallamiento a 0,03 l/s de frecuencia para las resinas de la presente invención. El símbolo con forma de diamante representa datos para la resina PE4517 para comparación.

Un sistema catalítico de metalloceno dual puede proporcionar una combinación útil de propiedades de poliolefina, tales como índice de fusión, densidad, polidispersión, ramificación de cadena larga, propiedades reológicas y similares. Por ejemplo, en un aspecto de la presente invención, se proporcionan nuevas resinas de polietileno (PE) de catalizador de metalloceno que son adecuadas para aplicaciones de revestimiento por extrusión. Las resinas de PE de catalizador de metalloceno pueden formarse usando una plataforma de baja presión de fabricación en suspensión en bucle para lograr las propiedades de resina útiles para aplicaciones de revestimiento por extrusión.

Composición catalizadora y componentes

Los compuestos de metalloceno

Puede proporcionarse una composición catalizadora que comprende un primer compuesto de metalloceno, un segundo compuesto de metalloceno, al menos un óxido sólido tratado químicamente y al menos un compuesto de organoaluminio. Por ejemplo, se usan simultáneamente dos compuestos de metalloceno diferentes en un procedimiento de polimerización para producir una resina de polietileno con propiedades que son útiles para aplicaciones de revestimiento por extrusión.

El primer compuesto de metalloceno puede ser un compuesto de metalloceno de titanio, circonio o hafnio en el que los dos ligandos de tipo η^5 -ciclopentadienilo están unidos por un puente C_1 , C_2 o Si_1 y en el que uno cualquiera de los ligandos de tipo η^5 -ciclopentadienilo o el grupo de unión pueden estar sustituidos o no sustituidos. En esta opción y en las condiciones de reactor descritas en el presente documento, una composición catalizadora basada en el primer compuesto de metalloceno, al menos un óxido sólido tratado químicamente y al menos un compuesto de organoaluminio proporciona típicamente una resina de alto peso molecular con un HLMI (medido según ASTM 1238) menor que 10 g/10 min y típicamente proporciona una resina de alto peso molecular con un HLMI menor que 2 g/10 min. Además, los dos ligandos de tipo η^5 -ciclopentadienilo están unidos mediante un grupo de unión ("puente") sustituido o no sustituido que comprende 1 o 2 átomos de carbono *ansa* contiguos en una cadena, o un átomo de silicio *ansa*, en los que un extremo de la cadena de 2 carbonos está unido a un ligando de tipo η^5 -ciclopentadienilo y el otro extremo de la cadena está unido al otro ligando de tipo η^5 -ciclopentadienilo del primer compuesto de metalloceno. Los ejemplos de los primeros compuestos de metalloceno de este tipo incluyen, pero no se limitan a, un compuesto de metalloceno fluorenil-puente-ciclopentadienilo, un compuesto de metalloceno fluorenil-puente-indenilo, o un compuesto de metalloceno fluorenil-puente-fluorenilo, en los que uno cualquiera de los ligandos de tipo η^5 -ciclopentadienilo o grupo de unión puede estar sustituido o no sustituido.

El primer compuesto de metalloceno puede ser un compuesto de metalloceno de titanio, circonio o hafnio del tipo general compuesto de metalloceno rac-indenil-puente-indenilo, en el que el puente entre los dos ligandos η^5 -indenilo

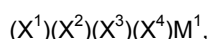
puede ser un puente C_1 , C_2 o Si_1 y en el que uno cualquiera de los ligandos η^5 -indenilo o el grupo de unión puede estar sustituido o no sustituido. En esta opción y en las condiciones de reactor descritas en el presente documento, una composición catalizadora basada en el primer compuesto de metalloceno, al menos un óxido sólido tratado químicamente y al menos un compuesto de organoaluminio proporciona típicamente una resina de alto peso molecular con un HLMI menor que 10 y típicamente proporciona una resina de alto peso molecular con un HLMI menor que 2. Además, los dos ligandos de tipo η^5 -indenilo están unidos mediante un grupo de unión sustituido o no sustituido que comprende 1 o 2 átomos de carbono *ansa* contiguos en una cadena o un átomo de silicio *ansa*, en el que un extremo de la cadena de 2 carbonos está unido a un ligando de tipo η^5 -indenilo y el otro extremo de la cadena está unido al otro ligando de tipo η^5 -indenilo del primer compuesto de metalloceno, para mantener el compuesto de metalloceno racémico.

El segundo compuesto de metalloceno puede ser un compuesto de metalloceno de titanio, circonio o hafnio del tipo general compuesto de metalloceno ciclopentadienil-puente-ciclopentadienilo, en el que el puente entre los dos ligandos de tipo η^5 -ciclopentadienilo puede ser un puente C_1 , C_2 o Si_1 y en el que uno cualquiera de los ligandos de tipo η^5 -ciclopentadienilo o el grupo de unión pueden estar sustituidos o no sustituidos. En esta opción y en las condiciones de reactor descritas en el presente documento, una composición catalizadora basada en el segundo compuesto de metalloceno, al menos un óxido sólido tratado químicamente y al menos un compuesto de organoaluminio proporciona típicamente una resina de bajo peso molecular con un MI mayor que 1 y en otro aspecto, proporciona típicamente una resina de bajo peso molecular con un MI mayor que 20. Además, en este aspecto, los dos ligandos de tipo η^5 -ciclopentadienilo están unidos mediante un grupo de unión sustituido o no sustituido que comprende 1 o 2 átomos de carbono *ansa* contiguos en una cadena o un átomo de silicio *ansa*, unidos a ambos ligandos η^5 -ciclopentadienilo del segundo compuesto de metalloceno.

La composición catalizadora puede comprender el producto de contacto de un primer compuesto de metalloceno, un segundo compuesto de metalloceno, al menos un óxido sólido tratado químicamente y al menos un compuesto de organoaluminio, en el que:

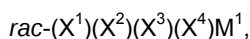
a) el primer compuesto de metalloceno es un *ansa*-metalloceno que tiene la siguiente fórmula:

i)



en la que (X^1) y (X^2) son conjuntamente un fluorenilo y un ciclopentadienilo, un fluorenilo y un indenilo o dos fluorenilos, uno cualquiera de los cuales puede ser sustituido, no sustituido, parcialmente saturado o cualquier combinación de los mismos; o

ii)



en la que (X^1) y (X^2) son conjuntamente dos indenilos, uno cualquiera de los cuales puede ser sustituido, no sustituido, parcialmente saturado o cualquier combinación de los mismos;

en la que M^1 es Ti, Zr o Hf;

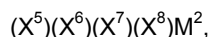
en la que (X^1) y (X^2) están conectados por un grupo de unión sustituido o no sustituido que comprende:

i) un átomo que es carbono, silicio, germanio o estaño, unido tanto a (X^1) como a (X^2) ; o

ii) dos átomos de carbono contiguos en una cadena, un extremo de la cual está unido a (X^1) y el otro extremo de la cual está unido a (X^2) ; y

en la que (X^3) ; (X^4) ; cada sustituyente en el ciclopentadienilo sustituido, el indenilo sustituido y el fluorenilo sustituido; y cada sustituyente en el grupo de unión sustituido es independientemente un grupo hidrocarbilo, un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, un grupo oxígeno, un grupo azufre, un grupo nitrógeno, un grupo fósforo, un grupo arsénico, un grupo carbono, un grupo silicio, un grupo germanio, un grupo estaño, un grupo plomo, un grupo boro, un grupo aluminio, un grupo inorgánico, un grupo organometálico o un derivado sustituido de los mismos, que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; un haluro; o hidrógeno;

b) el segundo compuesto de metalloceno es un *ansa*-metalloceno que tiene la siguiente fórmula:



en la que M^2 se selecciona de Ti, Zr o Hf;

en la que (X^5) y (X^6) son independientemente un ciclopentadienilo o un ciclopentadienilo sustituido;

en la que (X^5) y (X^6) están conectados por un grupo de unión sustituido o no sustituido que comprende:

i) un átomo seleccionado de carbono, silicio, germanio o estaño, unido tanto a (X^5) como a (X^6) ; o

ii) dos átomos de carbono contiguos en una cadena, un extremo de la cual está unido a (X^5) y el otro extremo de la cual está unido a (X^6) ; y

en la que cuando (X^5) o (X^6) es un ciclopentadienilo sustituido, el ciclopentadienilo sustituido está sustituido con hasta cuatro sustituyentes, además del grupo de unión;

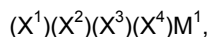
en la que (X^7); (X^8); cada sustituyente en el ciclopentadienilo sustituido; y cada sustituyente en el grupo de unión sustituido es independientemente un grupo hidrocarbilo, un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, un grupo oxígeno, un grupo azufre, un grupo nitrógeno, un grupo fósforo, un grupo arsénico, un grupo carbono, un grupo silicio, un grupo germanio, un grupo estaño, un grupo plomo, un grupo boro, un grupo aluminio, un grupo inorgánico, un grupo organometálico o un derivado sustituido de los mismos, que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; un haluro; o hidrógeno; y

c) el óxido sólido tratado químicamente comprende un óxido sólido tratado con un anión aceptor de electrones.

La composición catalizadora puede comprender el producto de contacto de un primer compuesto de metaloceno, un segundo compuesto de metaloceno, al menos un óxido sólido tratado químicamente y al menos un compuesto de organoaluminio, en el que:

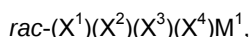
a) el primer compuesto de metaloceno se selecciona de un *ansa*-metaloceno que tiene la siguiente fórmula:

i)



en la que (X^1) y (X^2) son conjuntamente un fluorenilo y un ciclopentadienilo, un fluorenilo y un indenilo o dos fluorenilos, uno cualquiera de los cuales puede ser sustituido, no sustituido, parcialmente saturado o cualquier combinación de los mismos; o

ii)



en la que (X^1) y (X^2) son conjuntamente dos indenilos, uno cualquiera de los cuales puede ser sustituido, no sustituido, parcialmente saturado, o cualquier combinación de los mismos;

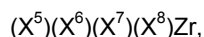
en la que M^1 es Zr o Hf;

en la que (X^1) y (X^2) están conectados por un grupo de unión que es $>CR^1_2$, $>SiR^1_2$, o $-CR^1_2CR^1_2-$, en los que R^1 en cada caso es independientemente un grupo hidrocarbilo lineal, ramificado, sustituido o no sustituido, teniendo uno cualquiera de los cuales de 1 a 20 átomos de carbono; o hidrógeno;

en la que cualquier sustituyente en (X^1), (X^2) o R^1 es independientemente un grupo hidrocarbilo, un grupo oxígeno, un grupo azufre, un grupo nitrógeno, un grupo fósforo, un grupo inorgánico, un grupo organometálico, que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; un haluro; o hidrógeno; y

en la que (X^3) y (X^4) son independientemente un alcóxido o un arilóxido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, haluro o hidruro; y

b) el segundo compuesto de metaloceno es un *ansa*-metaloceno que tiene la siguiente fórmula:



en la que (X^5) y (X^6) son independientemente un ciclopentadienilo o un ciclopentadienilo sustituido;

en la que (X^5) y (X^6) están conectados por un grupo de unión que es $>CR^2_2$, $>SiR^2_2$, o $-CR^2_2CR^2_2-$, en los que R^2 en cada caso es independientemente un grupo hidrocarbilo lineal, ramificado, sustituido o no sustituido, teniendo uno cualquiera de los cuales de 1 a 20 átomos de carbono; o hidrógeno;

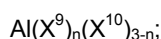
en la que cuando (X^5) o (X^6) es un ciclopentadienilo sustituido, el ciclopentadienilo sustituido está sustituido con hasta cuatro sustituyentes, además del grupo de unión;

en la que cualquier sustituyente en (X^5), (X^6) o R^2 es independientemente un grupo hidrocarbilo, un grupo oxígeno, un grupo azufre, un grupo nitrógeno, un grupo fósforo, un grupo inorgánico, un grupo organometálico, que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; un haluro; o hidrógeno; y

en la que (X^7) y (X^8) son independientemente un alcóxido, arilóxido, o amida que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, haluro o hidruro.

Pueden proporcionarse composiciones catalizadoras que comprenden diversas combinaciones de compuestos de metaloceno, que incluyen, pero no se limitan a, al menos un primer compuesto de metaloceno en combinación con un segundo compuesto de metaloceno, un primer compuesto de metaloceno en combinación con al menos un segundo compuesto de metaloceno, al menos un primer compuesto de metaloceno en combinación con al menos un segundo compuesto de metaloceno y cualquier combinación de más que un primer compuesto de metaloceno y cualquier combinación de más que un segundo compuesto de metaloceno.

La composición catalizadora puede comprender el producto de contacto de un primer compuesto de metaloceno, un segundo compuesto de metaloceno, al menos un óxido sólido tratado químicamente y al menos un compuesto de organoaluminio, en el que el compuesto de organoaluminio tiene la siguiente fórmula:



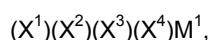
en la que (X^9) es un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; (X^{10}) es alcóxido o arilóxido que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, haluro o hidruro; y n es un número de 1 a 3, inclusive.

5 La composición catalizadora puede comprender el producto de contacto de un primer compuesto de metalloceno, un segundo compuesto de metalloceno, al menos un óxido sólido tratado químicamente y al menos un compuesto de organoaluminio, en el que el óxido sólido tratado químicamente comprende un óxido sólido tratado con un anión aceptor de electrones, en el que:

10 el óxido sólido es sílice, alúmina, sílice-alúmina, fosfato de aluminio, heteropolitungstato, titania, circonia, magnesia, boria, óxido de cinc, óxidos mixtos de los mismos o mezclas de los mismos; y
el anión aceptor de electrones es fluoruro, cloruro, bromuro, fosfato, triflato, bisulfato, sulfato o cualquier combinación de los mismos.

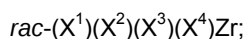
El primer compuesto de metalloceno

El primer compuesto de metalloceno puede comprender un ansa-metalloceno que tiene la siguiente fórmula:



15 en la que M^1 es Zr o Hf;
en la que (X^1) y (X^2) son conjuntamente un fluorenilo y un ciclopentadienilo o dos fluorenilos, uno cualquiera de los cuales puede estar sustituido o no sustituido;
en la que (X^1) y (X^2) están conectados por un grupo de unión que es $>\text{CR}^1_2$, $>\text{SiR}^1_2$ o $-\text{CR}^1_2\text{CR}^1_2-$, en los que R^1
20 en cada caso es independientemente un grupo hidrocarbilo lineal, ramificado, sustituido o no sustituido, teniendo uno cualquiera de los cuales de 1 a 20 átomos de carbono; o hidrógeno;
en la que cualquier sustituyente en (X^1), (X^2) o R^1 es independientemente un grupo hidrocarbilo, un grupo oxígeno, un grupo azufre, un grupo nitrógeno, teniendo uno cualquiera de los cuales de 1 a 20 átomos de carbono; o hidrógeno; y
25 en la que (X^3) y (X^4) son independientemente un alcóxido o arilóxido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, haluro o hidruro.

El primer compuesto de metalloceno puede comprender un ansa-metalloceno que tiene la siguiente fórmula:



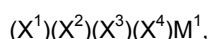
en la que (X^1) y (X^2) son conjuntamente dos indenilos, uno cualquiera de los cuales puede estar sustituido o no sustituido;
30 en la que (X^1) y (X^2) están conectados por un grupo de unión que es $>\text{CR}^1_2$, $>\text{SiR}^1_2$ o $-\text{CR}^1_2\text{CR}^1_2-$, en los que R^1 en cada caso es independientemente un grupo hidrocarbilo lineal, ramificado, sustituido o no sustituido, teniendo uno cualquiera de los cuales de 1 a 20 átomos de carbono; o hidrógeno;
en la que cualquier sustituyente en (X^1), (X^2) o R^1 es independientemente un grupo hidrocarbilo, un grupo oxígeno, un grupo azufre, un grupo nitrógeno, teniendo uno cualquiera de los cuales de 1 a 20 átomos de carbono; o hidrógeno; y
35 en la que (X^3) y (X^4) son independientemente un alcóxido o arilóxido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, haluro o hidruro.

40 En las condiciones de reactor descritas en el presente documento, una composición catalizadora basada en el primer compuesto de metalloceno sin un segundo metalloceno, al menos un óxido sólido tratado químicamente y al menos un compuesto de organoaluminio proporciona típicamente una resina de alto peso molecular con un HLMI menor que 10 y típicamente proporciona una resina con un HLMI menor que 2.

Los dos ligandos de tipo η^5 -ciclopentadienilo pueden estar unidos por un puente C_1 , C_2 o Si_1 y en los que uno cualquiera de los ligandos de tipo η^5 -ciclopentadienilo o el grupo de unión puede estar sustituido o no sustituido.

El primer compuesto de metalloceno puede seleccionarse de un ansa-metalloceno que tiene la siguiente fórmula:

45 i)



en la que (X^1) y (X^2) son conjuntamente un fluorenilo y un ciclopentadienilo, un fluorenilo y un indenilo o dos fluorenilos, uno cualquiera de los cuales puede estar sustituido o no sustituido; o

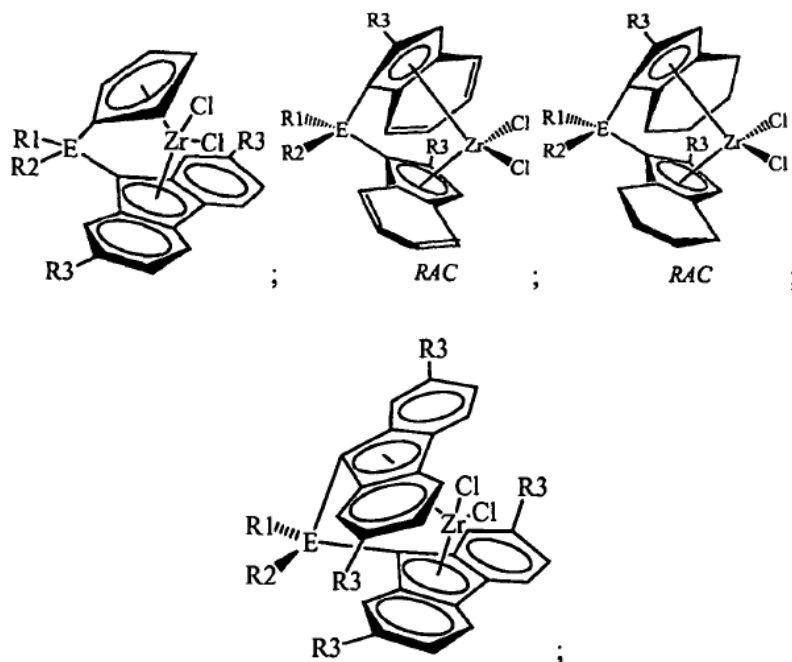
ii)

50 $\text{rac}-(\text{X}^1)(\text{X}^2)(\text{X}^3)(\text{X}^4)\text{M}^1,$

en la que (X^1) y (X^2) son conjuntamente dos indenilos, uno cualquiera de los cuales puede estar sustituido o no sustituido;

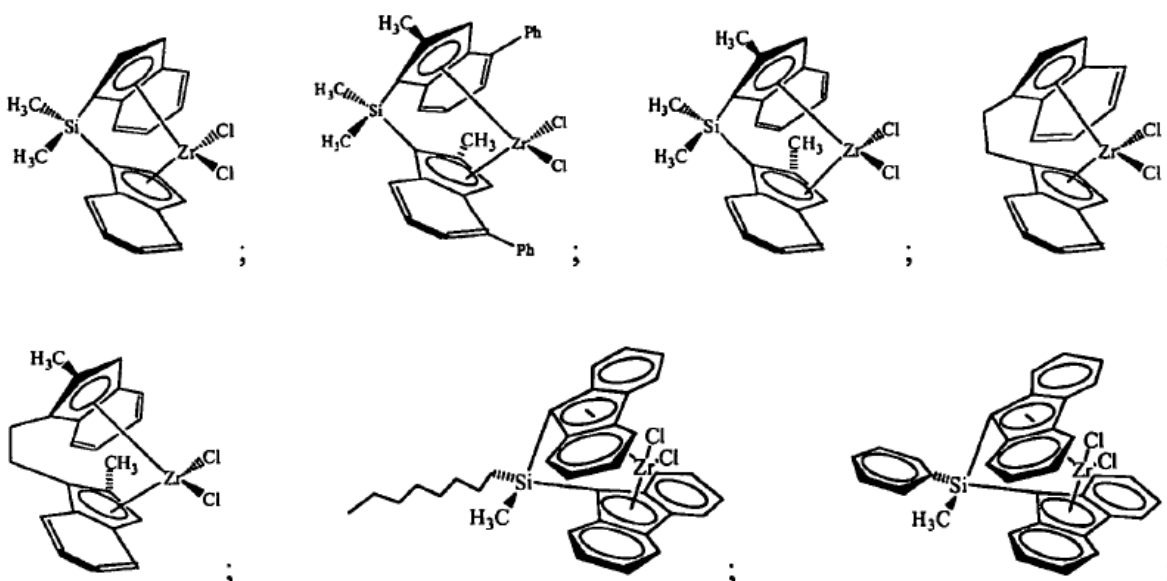
y en la que los sustituyentes posibles en (X^1) y (X^2) incluyen hidrógeno. De esta manera, (X^1) y (X^2) pueden estar parcialmente saturados donde sea químicamente factible, siempre y cuando el ligando de tipo η^5 -ciclopentadienilo permanezca intacto. De esta manera, las definiciones de (X^1) y (X^2) incluyen análogos parcialmente saturados tales como indenilos y fluorenilos parcialmente saturados que incluyen, pero no se limitan a, tetrahidroindenilos, tetrahidrofluorenilos y octahidrofluorenilos.

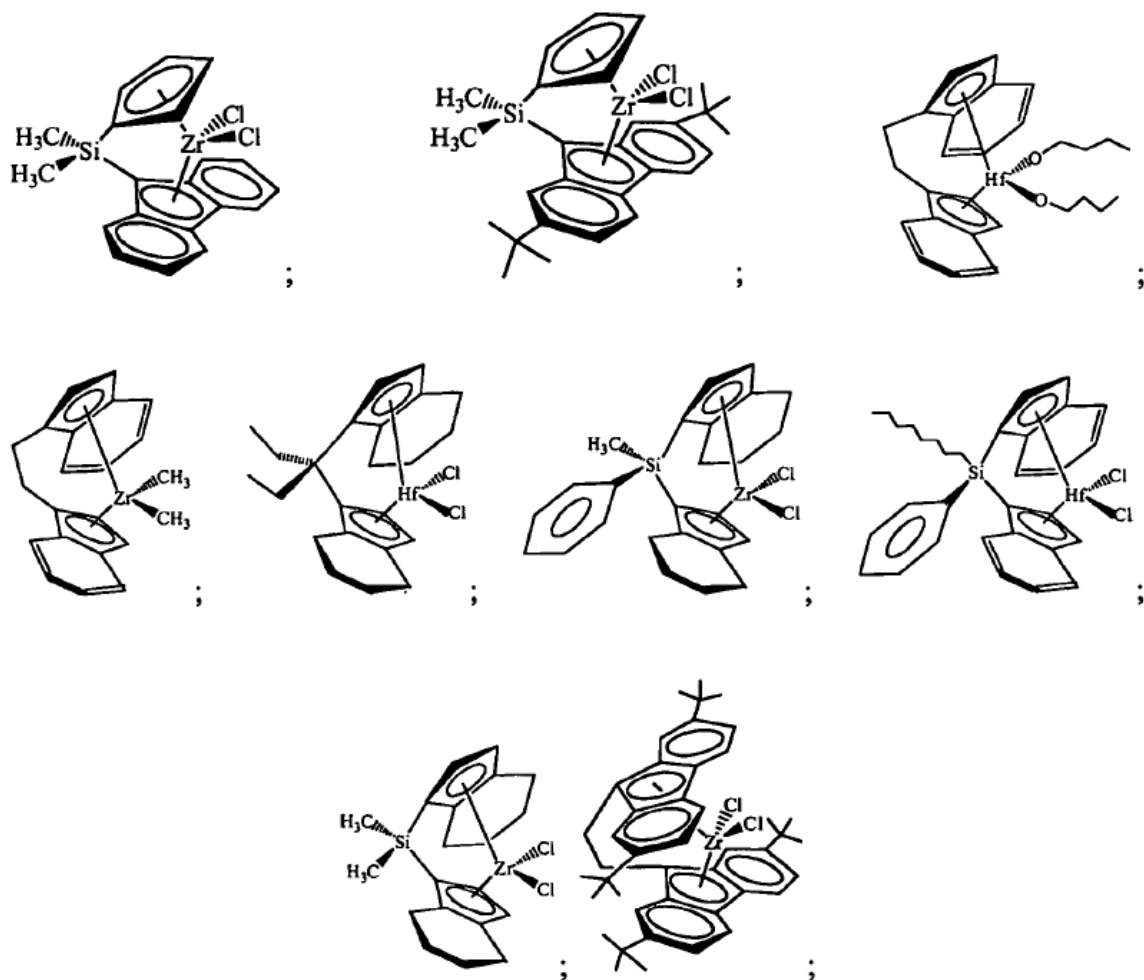
Los ejemplos del primer compuesto de metalloceno que son útiles en la composición catalizadora incluyen un compuesto con la siguiente fórmula:



o cualquier combinación de los mismos; en las que E es C, Si, Ge o Sn; y en las que R1, R2 y R3, en cada caso, es independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono.

Los ejemplos del primer compuesto de metalloceno incluyen, pero no se limitan a, los siguientes compuestos:





5 o cualquier combinación de los mismos.

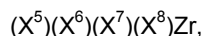
Los ejemplos del primer compuesto de metalloceno incluyen también, pero no se limitan a, los siguientes compuestos:

- dicloruro de 2-(η^5 -ciclopentadienil)-2-(η^5 -fluoren-9-il)hex-5-eno de circonio(IV), [(η^5 -C₅H₄)CCH₃(CH₂CH₂CH=CH₂)(η^5 -9-C₁₃H₉)]ZrCl₂;
- 10 dicloruro de 2-(η^5 -ciclopentadienil)-2-(η^5 -2,7-di-*tert*-butilfluoren-9-il)hex-5-eno de circonio(IV), [(η^5 -C₅H₄)CCH₃(CH₂CH₂CH=CH₂)(η^5 -9-C₁₃H₇-2,7-(*t*Bu₂))]ZrCl₂;
- dicloruro de 2-(η^5 -ciclopentadienil)-2-(η^5 -fluoren-9-il)hept-6-eno de circonio(IV), [(η^5 -C₅H₄)CCH₃(CH₂CH₂CH₂CH=CH₂)(η^5 -9-C₁₃H₉)]ZrCl₂;
- 15 dicloruro de 2-(η^5 -ciclopentadienil)-2-(η^5 -2,7-di-*tert*-butilfluoren-9-il)hept-6-eno de circonio(IV), [(η^5 -C₅H₄)CCH₃(CH₂CH₂CH₂CH=CH₂)(η^5 -9-C₁₃H₇-2,7-(*t*Bu₂))]ZrCl₂;
- dicloruro de 1-(η^5 -ciclopentadienil)-1-(η^5 -fluoren-9-il)-1-fenilpent-4-eno de circonio(IV), [(η^5 -C₅H₄)C(C₆H₅)(CH₂CH₂CH=CH₂)(η^5 -9-C₁₃H₉)]ZrCl₂;
- dicloruro de 1-(η^5 -ciclopentadienil)-1-(η^5 -2,7-di-*tert*-butilfluoren-9-il)-1-fenilpent-4-eno de circonio(IV), [(η^5 -C₅H₄)C(C₆H₅)(CH₂CH₂CH=CH₂)(η^5 -9-C₁₃H₇-2,7-(*t*Bu₂))]ZrCl₂;
- 20 dicloruro de 1-(η^5 -ciclopentadienil)-1-(η^5 -fluoren-9-il)-1-fenilhex-5-eno de circonio(IV), [(η^5 -C₅H₄)C(C₆H₅)(CH₂CH₂CH₂CH=CH₂)(η^5 -9-C₁₃H₉)]ZrCl₂;
- dicloruro de 1-(η^5 -ciclopentadienil)-1-(η^5 -2,7-di-*tert*-butilfluoren-9-il)-1-fenilhex-5-eno de circonio(IV), [(η^5 -C₅H₄)C(C₆H₅)(CH₂CH₂CH₂CH=CH₂)(η^5 -9-C₁₃H₇-2,7-(*t*Bu₂))]ZrCl₂;
- o cualquier combinación de los mismos.

25 Los ejemplos del primer compuesto de metalloceno incluyen, pero no se limitan a, *rac*-C₂H₄(η^5 -Ind)₂ZrCl₂, *rac*-Me₂Si(η^5 -Ind)₂ZrCl₂, Me(octil)Si(η^5 -Flu)₂ZrCl₂, *rac*-Me₂Si(η^5 -2-Me-4-PhInd)₂ZrCl₂, *rac*-C₂H₄(η^5 -2-MeInd)₂ZrCl₂, Me(Ph)Si(η^5 -Flu)₂ZrCl₂ o cualquier combinación de los mismos.

El segundo compuesto de metalloceno

El segundo compuesto de metalloceno puede comprender un *ansa*-metalloceno que tiene la siguiente fórmula:



en la que (X^5) y (X^6) son independientemente un ciclopentadienilo o un ciclopentadienilo sustituido;

en la que (X^5) y (X^6) están conectados por un grupo de unión que es $>CR^2$, $>SiR^2$ o $-CR^2CR^2-$, en los que R^2 en cada caso es independientemente un grupo hidrocarbilo lineal, ramificado, sustituido o no sustituido, teniendo uno cualquiera de los cuales de 1 a 20 átomos de carbono; o hidrógeno;

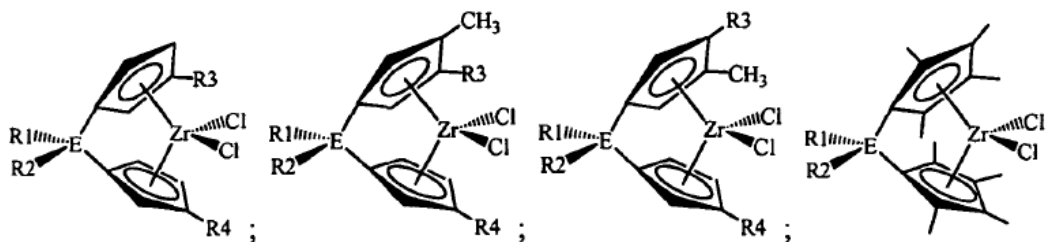
en la que cuando (X^5) o (X^6) es un ciclopentadienilo sustituido, el ciclopentadienilo sustituido está sustituido con hasta cuatro sustituyentes, además del grupo de unión;

en la que cualquier sustituyente en (X^5) , (X^6) o R^2 se selecciona independientemente de un grupo hidrocarbilo, un grupo oxígeno, un grupo azufre, un grupo nitrógeno, teniendo uno cualquiera de los cuales de 1 a 20 átomos de carbono; o hidrógeno; y

en la que (X^7) y (X^8) son independientemente un alcóxido o arilóxido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, haluro o hidruro.

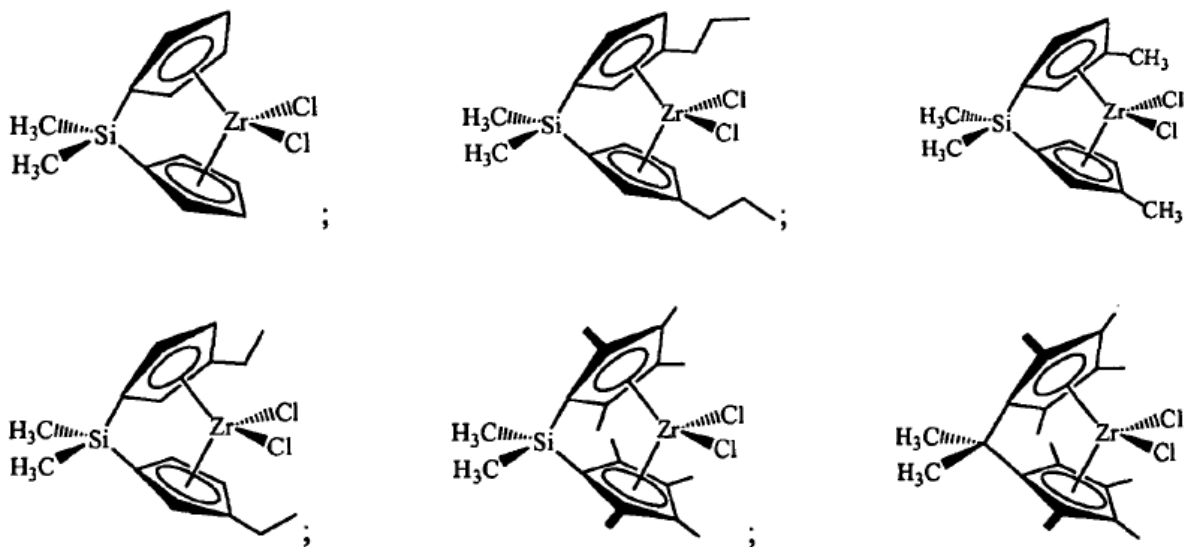
En las condiciones de reactor descritas en el presente documento, una composición catalizadora basada en el segundo compuesto de metalloceno sin un primer metalloceno, al menos un óxido sólido tratado químicamente y al menos un compuesto de organoaluminio proporciona típicamente una resina de bajo peso molecular con un MI mayor que 1 y en otro aspecto, proporciona típicamente una resina con un MI mayor que 20.

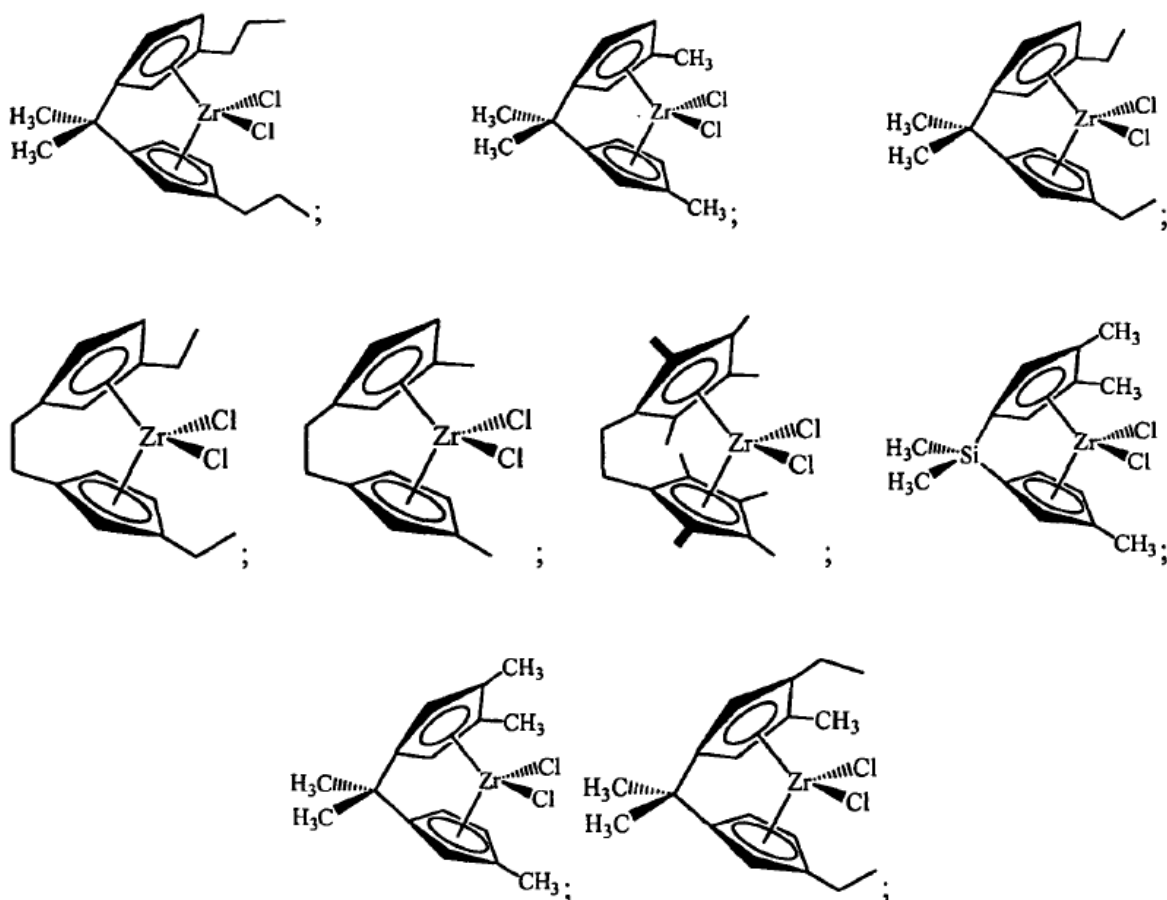
Los ejemplos del segundo compuesto de metalloceno que son útiles en la composición catalizadora incluyen un compuesto con la siguiente fórmula:



o cualquier combinación de las mismas; en las que E es C, Si, Ge o Sn; y en las que R1, R2, R3 y R4, en cada caso, es independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono.

Los ejemplos del segundo compuesto de metalloceno incluyen, pero no se limitan a, los siguientes compuestos:





o cualquier combinación de los mismos.

- 5 Los ejemplos del segundo compuesto de metaloceno incluyen, pero no se limitan a, *rac*-Me₂Si(3-*n*-PrCp)₂ZrCl₂, Me₂Si(Me₄Cp)₂ZrCl₂, Me₂SiCp₂ZrCl₂ o cualquier combinación de los mismos.

Sustituyentes

- 10 Los compuestos de metaloceno pueden comprender una diversidad de sustituyentes, que comprenden restos químicos unidos bien al metal en sí como un ligando (X³), (X⁴), (X⁷) o (X⁸) o unidos a otra porción de la molécula, tal como un sustituyente en un ligando de tipo η⁵-ciclopentadienilo, un sustituyente en un grupo de unión que enlaza dos ligandos de tipo η⁵-ciclopentadienilo, o similares.

- 15 Por ejemplo, (X³); (X⁴); cada sustituyente en el ciclopentadienilo sustituido, el indenilo sustituido y el fluorenilo sustituido; y cada sustituyente en el grupo de unión sustituido pueden ser independientemente un grupo hidrocarbilo, un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, un grupo oxígeno, un grupo azufre, un grupo nitrógeno, un grupo fósforo, un grupo arsénico, un grupo carbono, un grupo silicio, un grupo germanio, un grupo estaño, un grupo plomo, un grupo boro, un grupo aluminio, un grupo inorgánico, un grupo organometálico o un derivado sustituido de los mismos, que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; un haluro; o hidrógeno; siempre y cuando estos grupos no terminen la actividad de la composición catalizadora. Además, esta descripción puede incluir análogos sustituidos, no sustituidos, ramificados, lineales, o sustituidos con heteroátomo de estos restos.

Además, esta lista incluye sustituyentes que pueden caracterizarse en más que una de estas categorías tales como bencilo. Esta lista también incluye hidrógeno, por lo tanto la noción de un indenilo sustituido y fluorenilo sustituido incluye indenilos y fluorenilos parcialmente saturados que incluyen, pero no se limitan a, tetrahidroindenilos, tetrahidrofluorenilos y octahidrofluorenilos.

- 25 Los ejemplos de cada uno de estos grupos sustituyentes incluyen, pero no se limitan a, los siguientes grupos. En cada ejemplo presentado a continuación, a menos que se especifique otra cosa, R es independientemente un grupo alifático; un grupo aromático; un grupo cíclico; cualquier combinación de los mismos; cualquier derivado sustituido de los mismos, incluyendo pero no limitado a, un derivado haluro-, un alcóxido- o un amida-sustituido de los mismos; uno cualquiera de los cuales tiene de 1 a 20 átomos de carbono; o hidrógeno. También se incluyen en estos grupos cualquier análogo no sustituido, ramificado o lineal de los mismos.

- Los ejemplos de grupos alifáticos, en cada caso, incluyen, pero no se limitan a, un grupo alquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo alquenoilo, un grupo cicloalquenoilo, un grupo alquinilo, un grupo alcadienilo, un grupo cíclico y similares e incluye todos los análogos sustituidos, no sustituidos, ramificados y lineales o derivados de los mismos, teniendo en cada caso de uno a 20 átomos de carbono. De esta manera, los grupos alifáticos incluyen, pero no se limitan a, hidrocarburos tales como parafinas y alquenoilos. Por ejemplo, los grupos alifáticos como se usan en el presente documento incluyen metilo, etilo, propilo, n-butilo, terc-butilo, sec-butilo, isobutilo, amilo, isoamilo, hexilo, ciclohexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, dodecilo, 2-etilhexilo, pentenilo, butenilo y similares.
- Los ejemplos de grupos aromáticos, en cada caso, incluyen, pero no se limitan a, fenilo, naftilo, antracenoilo y similares, incluyendo derivados sustituidos de los mismos, teniendo en cada caso de 6 a 25 carbonos. Los derivados sustituidos de los compuestos aromáticos incluyen, pero no se limitan a, tolilo, xililo, mesitilo y similares, incluyendo cualquier derivado sustituido con heteroátomos de los mismos.
- Los ejemplos de grupos cíclicos, en cada caso, incluyen, pero no se limitan a, cicloparafinas, cicloolefinas, cicloacetilenos, arenos tales como fenilo, grupos bicíclicos y similares, incluyendo derivados sustituidos de los mismos, teniendo en cada caso de 3 a 20 átomos de carbono. De esta manera, los grupos cíclicos sustituidos con heteroátomos tales como furanilo se incluyen en el presente documento.
- En cada caso, los grupos alifáticos y cíclicos son grupos que comprenden una porción alifática y una porción cíclica, los ejemplos de los cuales incluyen, pero no se limitan a, grupos tales como: $-(CH_2)_mC_6H_qR_{5-q}$, en el que m es un número entero de 1 a 10, q es un número entero de 1 a 5, inclusive; $(CH_2)_mC_6H_qR_{10-q}$, en el que m es un número entero de 1 a 10, q es un número entero de 1 a 10, inclusive; y $(CH_2)_mC_5H_qR_{9-q}$, en el que m es un número entero de 1 a 10, q es un número entero de 1 a 9, inclusive. En cada caso y como se define anteriormente, R es independientemente: un grupo alifático; un grupo aromático; un grupo cíclico; cualquier combinación de los mismos; cualquier derivado sustituido de los mismos, incluyendo pero no limitado a, un derivado sustituido con haluro, con alcóxido o con amida de los mismos; uno cualquiera de los cuales tiene de 1 a 20 átomos de carbono; o hidrógeno. En un aspecto, los grupos alifáticos y cíclicos incluyen, pero no se limitan a: $-CH_2C_6H_5$; $-CH_2C_6H_4F$; $-CH_2C_6H_4Cl$; $-CH_2C_6H_4Br$; $-CH_2C_6H_4I$; $-CH_2C_6H_4OMe$; $-CH_2C_6H_4OEt$; $-CH_2C_6H_4NH_2$; $-CH_2C_6H_4NMe_2$; $-CH_2C_6H_4NEt_2$; $-CH_2CH_2C_6H_5$; $-CH_2CH_2C_6H_4F$; $-CH_2CH_2C_6H_4Cl$; $-CH_2CH_2C_6H_4Br$; $-CH_2CH_2C_6H_4I$; $-CH_2CH_2C_6H_4OMe$; $-CH_2CH_2C_6H_4OEt$; $-CH_2CH_2C_6H_4NH_2$; $-CH_2CH_2C_6H_4NMe_2$; $-CH_2CH_2C_6H_4NEt_2$; cualquier regioisómero de los mismos y cualquier derivado sustituido de los mismos.
- Los ejemplos de haluros, en cada caso, incluyen fluoruro, cloruro, bromuro y yoduro.
- En cada caso, los grupos oxígeno son grupos que contienen oxígeno, los ejemplos de los cuales incluyen, pero no se limitan a, grupos alcoxi o ariloxi ($-OR$), $-OC(O)R$, $-OC(O)H$, $-OSiR_3$, $-OPR_2$, $-OAlR_2$ y similares, incluyendo derivados sustituidos de los mismos, en los que R en cada caso es un alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido o aralquilo sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono. Los ejemplos de grupos alcoxi o ariloxi ($-OR$) incluyen, pero no se limitan a, metoxi, etoxi, propoxi, butoxi, fenoxi, fenoxi sustituido y similares.
- En cada caso, los grupos azufre son grupos que contienen azufre, los ejemplos de los cuales incluyen, pero no se limitan a, $-SR$, $-OSO_2R$, OSO_2OR , $-SCN$, $-SO_2Ry$ similares, incluyendo derivados sustituidos de los mismos, en los que R en cada caso es alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido o aralquilo sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono.
- En cada caso, los grupos nitrógeno son grupos que contienen nitrógeno, que incluyen, pero no se limitan a, $-NH_2$, $-NHR$, $-NR_2$, $-NO_2$, $-N_3$ y similares, incluyendo derivados sustituidos de los mismos, en los que R en cada caso es un alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido o aralquilo sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono.
- En cada caso, los grupos fósforo son grupos que contienen fósforo, que incluyen, pero no se limitan a, $-PH_2$, $-PHR$, $-PR_2$, $-P(O)R_2$, $-P(OR)_2$, $-P(O)(OR)_2$ y similares, incluyendo derivados sustituidos de los mismos, en los que R en cada caso es un alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido o aralquilo sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono.
- En cada caso, los grupos arsénico son grupos que contienen arsénico que incluyen, pero no se limitan a, $-AsHR$, $-AsR_2$, $-As(O)R_2$, $-As(OR)_2$, $-As(O)(OR)_2$ y similares, incluyendo derivados sustituidos de los mismos, en los que R en cada caso es un alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido o aralquilo sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono.
- En cada caso, los grupos carbono son grupos que contienen carbono, que incluyen, pero no se limitan a, grupos haluro de alquilo que comprenden grupos alquilo sustituidos con haluro con 1 a 20 átomos de carbono, grupos aralquilo con 1 a 20 átomos de carbono, $-C(O)H$, $-C(O)R$, $-C(O)OR$, ciano, $-C(NR)H$, $-C(NR)R$, $-C(NR)OR$ y similares, incluyendo derivados sustituidos de los mismos, en los que R en cada caso es alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido o aralquilo sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono.
- En cada caso, los grupos silicio son grupos que contienen silicio, que incluyen, pero no se limitan a, grupos sililo tales como grupos alquilsililo, grupos arilsililo, grupos arilalquilsililo, grupos siloxi y similares, que en cada caso tienen

de 1 a 20 átomos de carbono. Por ejemplo, los grupos silicio incluyen grupos trimetilsililo y feniloctilsililo.

En cada caso, los grupos germanio son grupos que contienen germanio, que incluyen, pero no se limitan a, grupos germilo tales como grupos alquilestermilo, grupos arilestermilo, grupos arilalquilestermilo, grupos germiloxi y similares, que en cada caso tienen de 1 a 20 átomos de carbono.

- 5 En cada caso, los grupos estaño son grupos que contienen estaño, que incluyen, pero no se limitan a, grupos estannilo tales como grupos alquilestannilo, grupos arilestannilo, grupos arilalquilestannilo, grupos estannoxi (o "estanniloxi") y similares, que en cada caso tienen de 1 a 20 átomos de carbono. De esta manera, los grupos estaño incluyen, pero no se limitan a, grupos estannoxi.

- 10 En cada caso, los grupos plomo son grupos que contienen plomo, que incluyen, pero no se limitan a, grupos alquilplomo, grupos arilplomo, grupos arilalquilplomo y similares, que en cada caso tienen de 1 a 20 átomos de carbono.

- 15 En cada caso, los grupos boro son grupos que contienen boro, que incluyen, pero no se limitan a, $-BR_2$, $-BX_2$, $-BRX$, en los que X es un grupo monoaniónico tal como haluro, hidruro, alcóxido, alquiltiolato y similares y en los que R en cada caso es un alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido o aralquilo sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono.

En cada caso, los grupos aluminio son grupos que contienen aluminio, que incluyen, pero no se limitan a, $-AlR_2$, $-AlX_2$, $-AlRX$, en los que X es un grupo monoaniónico tal como haluro, hidruro, alcóxido, alquiltiolato y similares y en los que R en cada caso es un alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido o aralquilo sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono.

- 20 Los ejemplos de grupos inorgánicos que pueden usarse como sustituyentes para ciclopentadienilos sustituidos, indenilos sustituidos, fluorenilos sustituidos y boratabencenos sustituidos, en cada caso, incluyen, pero no se limitan a, $-SO_2X$, $-OAlX_2$, $OSiX_3$, $-OPX_2$, $-SX$, $-OSO_2X$, $-AsX_2$, $AS(O)X_2$, $-PX_2Y$ similares, en los que X es un grupo monoaniónico tal como haluro, hidruro, amida, alcóxido, alquiltiolato y similares y en los que cualquier grupo o sustituyente alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido, o aralquilo sustituido en estos ligandos tiene de 1 a 20 átomos de carbono.

Los ejemplos de grupos organometálicos que pueden usarse como sustituyentes para ciclopentadienilos sustituidos, indenilos sustituidos y fluorenilos sustituidos, en cada caso, incluyen, pero no se limitan a, grupos organoboro, grupos organoaluminio, grupos organogallio, grupos organosilicio, grupos organogermanio, grupos organoestaño, grupos organoplomo, grupos organo-metal de transición y similares, que tienen de 1 a 20 átomos de carbono.

- 30 Se han informado numerosos procedimientos para preparar compuestos de metaloceno que pueden emplearse en la presente invención. Por ejemplo, las patentes de EE.UU. N.º 4.939.217, 5.191.132, 5.210.352, 5.347.026, 5.399.636, 5.401.817, 5.420.320, 5.436.305, 5.451.649, 5.496.781, 5.498.581, 5.541.272, 5.554.795, 5.563.284, 5.565.592, 5.571.880, 5.594.078, 5.631.203, 5.631.335, 5.654.454, 5.668.230, 5.705.579 y 6.509.427 describen tales procedimientos, cada uno de los cuales se incorpora por referencia en el presente documento, en su totalidad.
- 35 Otros procedimientos para preparar compuestos de metaloceno que pueden emplearse en la presente invención se han informado en referencias tales como: Köppl, A. Alt, H. G. J. Mol. Catal. A. 2001, 165, 23; Kajigaeshi, S.; Kadowaki, T.; Nishida, A.; Fujisaki, S. The Chemical Society of Japan, 1986, 59, 97; Alt, H. G.; Jung, M.; Kehr, G. J. Organomet Chem. 1998, 562, 153-181; y Alt, H. G.; Jung, M. J. Organomet Chem. 1998, 568, 87-112; cada una de las cuales se incorpora por referencia en el presente documento, en su totalidad. Además, se han informado procedimientos adicionales para preparar compuestos de metaloceno que pueden emplearse en la presente invención en: Journal of Organometallic Chemistry, 1996, 522, 39-54, que se incorpora por referencia en el presente documento, en su totalidad. Los siguientes tratados también describen tales procedimientos: Wailes, P. C.; Coutts, R. S. P.; Weigold, H. en Organometallic Chemistry of Titanium, Zirconium, and Hafnium, Academic; Nueva York, 1974; Cardin, D. J.; Lappert, M. F.; y Raston, C. L.; Chemistry of Organo-Zirconium and -Hafnium Compounds; Halstead Press; Nueva York, 1986; cada uno de los cuales se incorpora por referencia en el presente documento, en su totalidad.

El óxido sólido tratado químicamente

- 50 Puede proporcionarse una composición catalizadora que comprende un primer compuesto de metaloceno, un segundo compuesto de metaloceno, al menos un óxido sólido tratado químicamente y al menos un compuesto de organoaluminio. En otra opción, las composiciones catalizadoras comprenden un óxido sólido tratado químicamente que sirve como activador-soporte ácido y que se usa típicamente en combinación con un compuesto de organoaluminio.

- 55 La composición catalizadora puede comprender al menos un óxido sólido tratado químicamente que comprende al menos un óxido sólido tratado con al menos un anión aceptor de electrones, en la que el óxido sólido puede comprender cualquier óxido que se caracterice por una alta área de superficie y el anión aceptor de electrones puede comprender cualquier anión que aumente la acidez del óxido sólido en comparación con el óxido sólido que no se trata con al menos un anión aceptor de electrones.

La composición catalizadora puede comprender un óxido sólido tratado químicamente que comprende un óxido sólido tratado con un anión aceptor de electrones, en la que:

el óxido sólido es sílice, alúmina, sílice-alúmina, fosfato de aluminio, heteropolitungstatos, titania, circonia, magnesia, boria, óxido de cinc, óxidos mixtos de los mismos o mezclas de los mismos; y

el anión aceptor de electrones es fluoruro, cloruro, bromuro, fosfato, triflato, bisulfato, sulfato, fluorofosfato, fluorosulfato o cualquier combinación de los mismos. En otro aspecto, por ejemplo, el óxido sólido tratado químicamente puede seleccionarse de alúmina fluorada, alúmina clorada, alúmina bromada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina clorada, sílice-alúmina bromada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-circonia fluorada, sílice-circonia clorada, sílice-circonia bromada, sílice-circonia sulfatada o cualquier combinación de los mismos. Además, el óxido sólido tratado químicamente puede comprender además un metal o un ión metálico que es cinc, níquel, vanadio, plata, cobre, galio, estaño, tungsteno, molibdeno o cualquier combinación de los mismos.

El óxido sólido tratado químicamente comprende típicamente el producto de contacto de al menos un compuesto de óxido sólido y al menos una fuente de aniones aceptores de electrones. El compuesto de óxido sólido puede comprender un óxido inorgánico. No se requiere que el compuesto de óxido sólido se calcine antes de contactar con la fuente de aniones aceptores de electrones. El producto de contacto puede calcinarse bien durante o bien después de que el compuesto de óxido sólido se ponga en contacto con la fuente de aniones aceptores de electrones. En esta opción, el compuesto de óxido sólido puede calcinarse o no calcinarse. En otra opción, el activador-soporte puede comprender el producto de contacto de al menos un compuesto de óxido sólido calcinado y al menos una fuente de aniones aceptores de electrones.

El óxido sólido tratado químicamente, denominado también el activador-soporte, exhibe acidez potenciada en comparación con el compuesto de óxido sólido no tratado correspondiente. El óxido sólido tratado químicamente también funciona como un activador de catalizadores en comparación con el óxido sólido no tratado correspondiente. Aunque el óxido sólido tratado químicamente activa el metaloceno en ausencia de cocatalizadores, no es necesario eliminar cocatalizadores de la composición catalizadora. La función de activación del activador-soporte es evidente en la actividad potenciada de la composición catalizadora en global, en comparación con una composición catalizadora que contiene el óxido sólido no tratado correspondiente. Sin embargo, se cree que el óxido sólido tratado químicamente puede funcionar como un activador, incluso en ausencia de un compuesto de organoaluminio, aluminóxanos, compuestos de organoboro o compuestos iónicos ionizantes.

El óxido sólido tratado químicamente puede comprender un material de óxido inorgánico sólido, un material de óxido mixto o una combinación de materiales de óxidos inorgánicos, que se trata químicamente con un componente aceptor de electrones y se trata opcionalmente con un metal. De esta manera, el óxido sólido abarca materiales de óxidos tales como alúmina, compuestos de "óxidos mixtos" del mismo tales como sílice-alúmina y combinaciones y mezclas de los mismos. Los compuestos de óxidos mixtos tales como sílice-alúmina pueden ser fases químicas simples o múltiples con más de un metal combinado con oxígeno para formar un compuesto de óxido sólido y se abarcan por la presente invención.

El óxido sólido tratado químicamente puede comprender además un metal o ión metálico que es cinc, níquel, vanadio, plata, cobre, galio, estaño, tungsteno, molibdeno o cualquier combinación de los mismos. Los ejemplos de óxidos sólidos tratados químicamente que comprenden además un metal o ión metálico incluyen, pero no se limitan a, alúmina clorada impregnada con cinc, alúmina fluorada impregnada con titanio, alúmina fluorada impregnada con cinc, sílice-alúmina clorada impregnada con cinc, sílice-alúmina fluorada impregnada con cinc, alúmina sulfatada impregnada con cinc, aluminato de cinc clorado, aluminato de cinc fluorado, aluminato de cinc sulfatado o cualquier combinación de los mismos.

El óxido sólido tratado químicamente puede comprender un óxido sólido de porosidad relativamente alta, que exhibe comportamiento ácido de Lewis o ácido de Brønsted. El óxido sólido se trata químicamente con un componente aceptor de electrones, típicamente un anión aceptor de electrones, para formar un activador-soporte. Aunque no se pretende quedar ligado a la siguiente afirmación, se cree que el tratamiento del óxido inorgánico con un componente aceptor de electrones aumenta o potencia la acidez del óxido. De esta manera en un aspecto, el activador-soporte exhibe acidez de Lewis o de Brønsted que es típicamente mayor que la fuerza ácida de Lewis o de Brønsted del óxido sólido no tratado o el activador-soporte tiene un mayor número de sitios ácidos que el óxido sólido no tratado, o ambos. Un procedimiento para cuantificar la acidez de los materiales de óxidos sólidos tratados químicamente y no tratados es comparar las actividades de polimerización de los óxidos tratados y no tratados en reacciones catalizadas por ácido.

El óxido sólido tratado químicamente puede comprender un óxido inorgánico sólido que comprende oxígeno y al menos un elemento del Grupo 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 o 15 de la tabla periódica, o que comprende oxígeno y al menos un elemento seleccionado de los elementos lantánidos o actínidos (Véase: Hawley's Condensed Chemical Dictionary, 11ª Ed., John Wiley & Sons; 1995; Cotton, F.A.; Wilkinson, G.; Murillo, C.A.; y Bochmann; M. Advanced Inorganic Chemistry, 6ª Ed., Wiley-Interscience, 1999). Generalmente, el óxido inorgánico comprende oxígeno y al menos un elemento que es Al, B, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, La, Mn, Mo, Ni, Sb, Si, Sn, Sr, Th, Ti, V, W, Py, Zn o Zr.

Los ejemplos adecuados de materiales o compuestos de óxidos sólidos que pueden usarse en el óxido sólido tratado químicamente incluyen, pero no se limitan a, Al_2O_3 , B_2O_3 , BeO , Bi_2O_3 , CdO , Co_3O_4 , Cr_2O_3 , CuO , Fe_2O_3 , Ga_2O_3 , La_2O_3 , Mn_2O_3 , MoO_3 , NiO , P_2O_5 , Sb_2O_5 , SiO_2 , SnO_2 , SrO , ThO_2 , TiO_2 , V_2O_5 , $\text{WO}_3\text{y}_2\text{O}_3$, ZnO , ZrO_2 y similares, incluyendo óxidos mixtos de los mismos y combinaciones de los mismos. Los ejemplos de óxidos mixtos que pueden usarse en el activador-soporte incluyen, pero no se limitan a, sílice-alúmina, sílice-titania, sílice-circonia, zeolitas, muchos minerales de arcilla, alúmina-titania, alúmina-circonia, aluminato de cinc y similares.

El material de óxido sólido puede tratarse químicamente poniéndolo en contacto con al menos un componente aceptor de electrones, típicamente una fuente de aniones aceptores de electrones. Además, el material de óxido sólido opcionalmente se trata químicamente con un ión metálico, calcinando después para formar un óxido sólido tratado químicamente que contiene metal o impregnado de metal. Alternativamente, un material de óxido sólido y una fuente de aniones aceptores de electrones se ponen en contacto y se calcinan simultáneamente. El procedimiento por el que el óxido se pone en contacto con un componente aceptor de electrones, típicamente una sal o un ácido de un anión aceptor de electrones, incluye, pero no se limita a, gelificación, co-gelificación, impregnación de un compuesto sobre otro y similares. Típicamente, después de cualquier procedimiento de contacto, la mezcla contactada de compuesto de óxido, anión aceptor de electrones y opcionalmente el ión metálico se calcina.

El componente aceptor de electrones usado para tratar el óxido es cualquier componente que aumenta la acidez de Lewis o de Brønsted del óxido sólido tras el tratamiento. El componente aceptor de electrones puede ser un anión aceptor de electrones derivado de una sal, un ácido u otro compuesto tal como un compuesto orgánico volátil que puede servir como fuente o precursor para ese anión. Los ejemplos de aniones aceptores de electrones incluyen, pero no se limitan a, sulfato, bisulfato, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fluorosulfato, fluoroborato, fosfato, fluorofosfato, trifluoroacetato, triflato, fluorocirconato, fluorotitanato, trifluoroacetato, triflato y similares, incluyendo mezclas y combinaciones de los mismos. Además, también pueden emplearse otros compuestos iónicos o no iónicos que sirven como fuentes para estos aniones aceptores de electrones.

Cuando el componente atrayente de electrones comprende una sal de un anión atrayente de electrones, el contraión o catión de esa sal puede ser cualquier catión que permita que la sal revierta o se descomponga al ácido de nuevo durante la calcinación. Los factores que dictan la idoneidad de la sal particular para servir como fuente para el anión aceptor de electrones incluyen, pero no se limitan a, la solubilidad de la sal en el disolvente deseado, la falta de reactividad adversa del catión, los efectos de apareamiento iónico entre el catión y el anión, las propiedades higroscópicas impartidas a la sal por el catión y similares y la estabilidad térmica del anión. Los ejemplos de cationes adecuados en la sal del anión aceptor de electrones incluyen, pero no se limitan a, amonio, trialquilamonio, tetraalquilamonio, tetraalquilfosfonio, H^+ , $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]^+$ y similares.

Además, pueden usarse combinaciones de uno o más aniones aceptores de electrones diferentes, en proporciones variantes, para adaptar la acidez específica del activador-soporte al nivel deseado. Las combinaciones de componentes aceptores de electrones pueden ponerse en contacto con el material de óxido simultánea o individualmente y cualquier orden que proporcione la acidez deseada del óxido sólido tratado químicamente. Por ejemplo, pueden emplearse dos o más compuestos fuente de aniones aceptores de electrones en dos o más etapas de contacto separadas. De esta manera, un ejemplo de un procedimiento tal por el que se prepara un óxido sólido tratado químicamente es como sigue: un compuesto de óxido sólido seleccionado o una combinación de compuestos de óxidos, se pone en contacto con un primer compuesto fuente de aniones aceptores de electrones para formar una primera mezcla, esta primera mezcla después se calcina, después la primera mezcla calcinada se pone en contacto con un segundo compuesto fuente de aniones aceptores de electrones para formar una segunda mezcla, seguido de calcar dicha segunda mezcla para formar un compuesto de óxido sólido tratado. En un procedimiento tal, el primer y el segundo compuestos fuente de aniones aceptores de electrones son típicamente compuestos diferentes, aunque pueden ser el mismo compuesto.

El activador-soporte de óxido sólido (óxido sólido tratado químicamente) puede producirse mediante un procedimiento que comprende:

- 1) poner en contacto un compuesto de óxido sólido con al menos un compuesto fuente de aniones aceptores de electrones para formar una primera mezcla; y
- 2) calcar la primera mezcla para formar el activador-soporte de óxido sólido.

El activador-soporte de óxido sólido (óxido sólido tratado químicamente) puede producirse mediante un procedimiento que comprende:

- 1) poner en contacto un compuesto de óxido sólido con un primer compuesto fuente de aniones aceptores de electrones para formar una primera mezcla; y
- 2) calcar la primera mezcla para producir una primera mezcla calcinada;
- 3) poner en contacto la primera mezcla calcinada con un segundo compuesto fuente de aniones aceptores de electrones para formar una segunda mezcla; y
- 4) calcar la segunda mezcla para formar el activador-soporte de óxido sólido. De esta manera, el activador-soporte de óxido sólido se denomina a veces simplemente compuesto de óxido sólido tratado.

El óxido sólido tratado químicamente puede producirse o formarse poniendo en contacto al menos un óxido sólido con al menos un compuesto fuente de aniones aceptores de electrones, en el que el al menos un compuesto de óxido sólido se calcina antes, durante o después de poner en contacto la fuente de aniones aceptores de electrones y en el que hay una ausencia sustancial de aluminosilicatos y organoboratos.

- 5 Una vez que el óxido sólido se ha tratado y secado, puede calcinarse posteriormente. La calcinación del óxido sólido tratado se realiza generalmente en una atmósfera ambiente, típicamente en una atmósfera ambiente seca, a una temperatura de 200 °C a 900 °C y durante un tiempo de 1 minuto a 100 horas. En otra opción, la calcinación se realiza a una temperatura de 300 °C a 800 °C y en otro aspecto, la calcinación se realiza a una temperatura de 400 °C a 700 °C. En aún otro aspecto, la calcinación se realiza de 1 hora a 50 horas y en otro aspecto la calcinación se realiza de 3 horas a 20 horas. En aún otro aspecto, la calcinación puede llevarse a cabo de 1 a 10 horas a una temperatura de 350 °C a 550 °C.

Además, puede usarse cualquier tipo de ambiente adecuado durante la calcinación. De manera general, la calcinación se realiza en una atmósfera oxidante, tal como aire. Alternativamente, puede usarse una atmósfera inerte, tal como nitrógeno o argón, o una atmósfera reductora tal como hidrógeno o monóxido de carbono.

- 15 El componente de óxido sólido usado para preparar el óxido sólido tratado químicamente puede tener un volumen de poro mayor que 0,1 cc/g. En otra opción, el componente de óxido sólido tiene un volumen de poro mayor que 0,5 cc/g y en aún otra opción, mayor que 1,00 cc/g. El componente de óxido sólido puede tener un área de superficie de 100 a 1000 m²/g. En otra opción, el componente de óxido sólido tiene un área de superficie de 200 a 800 m²/g y en aún otra opción, de 250 a 600 m²/g.
- 20 El material de óxido sólido puede tratarse con una fuente de ión haluro o de ión sulfato o una combinación de aniones y tratarse opcionalmente con un ión metálico, calcinarse después para proporcionar el óxido sólido tratado químicamente en forma de un sólido particulado. En un aspecto, el material de óxido sólido se trata con una fuente de sulfato, denominada agente sulfatante, una fuente de ión cloruro, denominada agente clorurante, una fuente de ión fluoruro, denominada agente fluorante o una combinación de las mismas y se calcina para proporcionar el
- 25 activador de óxido sólido. En otro aspecto, los activadores-soportes ácidos útiles incluyen, pero no se limitan a: alúmina bromada; alúmina clorada; alúmina fluorada; alúmina sulfatada; sílice-alúmina bromada, sílice-alúmina clorada; sílice-alúmina fluorada; sílice-alúmina sulfatada; sílice-circonia bromada; sílice-circonia clorada; sílice-circonia fluorada; sílice-circonia sulfatada; una arcilla con columnas tal como una montmorillonita con columnas, tratada opcionalmente con fluoruro, cloruro o sulfato; alúmina fosfatada u otros aluminofosfatos, tratados opcionalmente con sulfato, fluoruro o cloruro; o cualquier combinación de los mismos. Además, cualquiera de los
- 30 activadores-soportes puede tratarse opcionalmente con un ión metálico.

- El óxido sólido tratado químicamente puede comprender un óxido sólido fluorado en la forma de un sólido particulado, de esta manera se añade una fuente de ión fluoruro al óxido por tratamiento con un agente fluorante. El ión fluoruro puede añadirse al óxido formando una suspensión del óxido en un disolvente adecuado tal como alcohol
- 35 o agua, que incluye, pero no se limita a, los alcoholes de uno a tres carbonos debido a su volatilidad y baja tensión superficial. Los ejemplos de agentes fluorantes que pueden usarse en la presente invención incluyen, pero no se limitan a, ácido fluorhídrico (HF), fluoruro de amonio (NH₄F), bifluoruro de amonio (NH₄HF₂), tetrafluoroborato de amonio (NH₄BF₄), silicofluoruro (hexafluorosilicato) de amonio ((NH₄)₂SiF₆), hexafluorofosfato de amonio (NH₄PF₆), análogos de los mismos y combinaciones de los mismos. Por ejemplo, puede usarse bifluoruro de amonio NH₄HF₂ como el agente fluorante, debido a su facilidad de uso y su fácil disponibilidad.
- 40

- El óxido sólido puede tratarse con un agente fluorurante durante la etapa de calcinación. Puede usarse cualquier agente fluorurante capaz de contactar completamente con el óxido sólido durante la etapa de calcinación. Por ejemplo, además de aquellos agentes fluorurantes descritos previamente, pueden usarse agentes fluorurantes orgánicos volátiles. Los ejemplos de agentes fluorurantes orgánicos volátiles útiles en este aspecto de la presente invención incluyen, pero no se limitan a, freones, perfluorohexano, perfluorobenceno, fluorometano, trifluoroetanol y combinaciones de los mismos. También puede usarse fluoruro de hidrógeno gaseoso o el propio flúor con el óxido sólido que se flúora durante la calcinación. Un procedimiento conveniente para poner en contacto el óxido sólido con el agente fluorurante es vaporizar un agente fluorante en una corriente gaseosa usada para fluidizar el óxido sólido durante la calcinación.
- 45

- De manera similar, el óxido sólido tratado químicamente puede comprender un óxido sólido clorurado en forma de un sólido particulado, de esta manera se añade una fuente de ión cloruro al óxido mediante tratamiento con un agente clorurante. El ión cloruro puede añadirse al óxido formando una suspensión del óxido en un disolvente adecuado. El óxido sólido puede ser tratado con un agente clorurante durante la etapa de calcinación. Puede usarse cualquier agente clorurante capaz de servir como fuente de cloruro y contactar completamente con el óxido durante
- 50 la etapa de calcinación. Por ejemplo, pueden usarse agentes clorurantes orgánicos volátiles. Los ejemplos de agentes clorurantes orgánicos volátiles útiles incluyen, pero no se limitan a, ciertos freones, perclorobenceno, clorometano, diclorometano, cloroformo, tetracloruro de carbono, tricloroetanol o cualquier combinación de los mismos. También puede usarse cloruro de hidrógeno gaseoso o el propio cloro con el óxido sólido durante la calcinación. Un procedimiento conveniente para poner en contacto el óxido con el agente clorurante es vaporizar un agente clorurante en una corriente gaseosa usada para fluidizar el óxido sólido durante la calcinación.
- 55
- 60

La cantidad de ión fluoruro o cloruro presente antes de calcinar el óxido sólido es generalmente del 2 al 50 % en peso, donde los porcentajes en peso se basan en el peso del óxido sólido, por ejemplo sílice-alúmina, antes de calcinar. La cantidad de ión fluoruro o cloruro presente antes de calcinar el óxido sólido puede ser del 3 al 25 % en peso y en otra opción, del 4 al 20 % en peso. Una vez impregnado con haluro, el óxido halurado puede secarse por cualquier procedimiento conocido en la técnica, que incluye, pero no se limita a, filtración por succión seguido de evaporación, secado al vacío, secado por pulverización y similares, aunque también es posible iniciar la etapa de calcinación inmediatamente sin secar el óxido sólido impregnado.

La sílice-alúmina usada para preparar la sílice-alúmina tratada puede tener un volumen de poro mayor que 0,5 cc/g. En una opción, el volumen de poro puede ser mayor que 0,8 cc/g y en otro aspecto, el volumen de poro puede ser mayor que 1,0 cc/g. Además, la sílice-alúmina puede tener un área de superficie mayor que 100 m²/g. En una opción, el área superficial es mayor que 250 m²/g y en otra, el área superficial puede ser mayor que 350 m²/g. Generalmente, la sílice-alúmina de la presente invención tiene un contenido de alúmina del 5 al 95 %. En una opción, el contenido de alúmina de la sílice-alúmina puede ser del 5 al 50 % y en otra, el contenido de alúmina de la sílice-alúmina puede ser del 8 % al 30 % de alúmina en peso. En aún otra opción, el componente de óxido sólido puede comprender alúmina sin sílice y en otra, el componente de óxido sólido puede comprender sílice sin alúmina.

El óxido sólido sulfatado comprende sulfato y un componente de óxido sólido tal como alúmina o sílice-alúmina, en forma de un sólido particulado. Opcionalmente, el óxido sulfatado se trata además con un ión metálico de tal modo que el óxido sulfatado calcinado comprenda un metal. En una opción, el óxido sólido sulfatado comprende sulfato y alúmina. La alúmina sulfatada puede formarse por un procedimiento en el que la alúmina se trata con una fuente de sulfato, por ejemplo, pero no limitada a, ácido sulfúrico o una sal de sulfato tal como sulfato de amonio. Este procedimiento puede realizarse formando una suspensión de la alúmina en un disolvente adecuado tal como alcohol o agua, en el que se ha añadido la concentración deseada del agente sulfatante. Los disolventes orgánicos adecuados incluyen, pero no se limitan a, los alcoholes de uno a tres carbonos debido a su volatilidad y baja tensión superficial.

La cantidad de ión sulfato presente antes de calcinar es generalmente de 0,5 partes en peso a 100 partes en peso de ión sulfato a 100 partes en peso de óxido sólido. En otra opción, la cantidad de ión sulfato presente antes de calcinar es generalmente de 1 parte en peso a 50 partes en peso de ión sulfato a 100 partes en peso de óxido sólido y en aún otra, de 5 partes en peso a 30 partes en peso de ión sulfato a 100 partes en peso de óxido sólido. Estas relaciones en peso se basan en el peso del óxido sólido antes de calcinar. Una vez impregnado con sulfato, el óxido sulfatado puede ser secado por cualquier procedimiento conocido en la técnica que incluyen, pero no se limitan a, filtración por succión seguido de evaporación, secado al vacío, secado por pulverización y similares, aunque también es posible iniciar la etapa de calcinación inmediatamente.

Además de tratarse con un componente aceptor de electrones tal como ión haluro o sulfato, el óxido inorgánico sólido puede tratarse opcionalmente con una fuente de metal, que incluye sales metálicas o compuestos que contienen metal. Estos compuestos pueden añadirse a o impregnarse sobre el óxido sólido en forma de solución y convertirse posteriormente en el metal soportado tras la calcinación. En consecuencia, el óxido inorgánico sólido puede comprender además un metal seleccionado de cinc, titanio, níquel, vanadio, plata, cobre, galio, estaño, tungsteno, molibdeno, o una combinación de los mismos. Por ejemplo, puede usarse cinc para impregnar el óxido sólido porque proporciona buena actividad catalítica y bajo coste. El óxido sólido puede tratarse con sales metálicas o compuestos que contienen metal antes, después o al mismo tiempo que se trata el óxido sólido con el anión aceptor de electrones.

Además, puede usarse cualquier procedimiento para impregnar el material de óxido sólido con un metal. El procedimiento por el que el óxido se pone en contacto con una fuente de metal, típicamente una sal o compuesto que contiene metal, incluye, pero no se limita a, gelificación, co-gelificación, impregnación de un compuesto sobre otro y similares. Después de cualquier procedimiento de contacto, la mezcla contactada de compuesto de óxido, anión aceptor de electrones y el ión metálico típicamente se calcina. Alternativamente, un material de óxido sólido, una fuente de aniones aceptores de electrones y la sal metálica o compuesto que contiene metal se ponen en contacto y se calcinan simultáneamente.

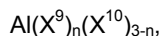
El primer compuesto de metalloceno, el segundo compuesto de metalloceno o una combinación de los mismos, puede ponerse en contacto previamente con un monómero de olefina y un compuesto de organoaluminio durante un primer periodo de tiempo antes de poner en contacto esta mezcla con el óxido sólido tratado químicamente. Una vez que la mezcla contactada previamente del primer compuesto de metalloceno, el segundo compuesto de metalloceno o una combinación de los mismos, el monómero de olefina, el compuesto de organoaluminio se pone en contacto con el óxido sólido tratado químicamente, la composición que comprende además el óxido sólido tratado químicamente se denomina mezcla "postcontactada". La mezcla postcontactada puede dejarse permanecer en contacto adicional durante un segundo periodo de tiempo antes de cargarse en el reactor en el que se llevará a cabo el procedimiento de polimerización.

Se han informado diversos procedimientos para preparar activadores-soportes de óxido sólido que pueden emplearse en la presente invención. Por ejemplo, las patentes de EE.UU. N.º 6.107.230, 6.165.929, 6.294.494, 6.300.271, 6.316.553, 6.355.594, 6.376.415, 6.391.816, 6.395.666, 6.524.987y 6.548.441 describen tales

procedimientos, cada una de las cuales se incorpora por referencia en el presente documento, en su totalidad.

El compuesto de organoaluminio

Puede proporcionarse una composición catalizadora que comprende un primer compuesto de metalloceno, un segundo compuesto de metalloceno, al menos un óxido sólido tratado químicamente y al menos un compuesto de organoaluminio. Los compuestos de organoaluminio que pueden usarse incluyen, pero no se limitan al compuesto con la fórmula:



en la que (X^9) es un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; (X^{10}) es alcóxido o arilóxido, teniendo uno cualquiera de los cuales de 1 a 20 átomos de carbono, haluro o hidruro; y n es un número de 1 a 3, inclusive. En un aspecto, (X^9) es un alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono. Los ejemplos de restos (X^9) incluyen, pero no se limitan a, etilo, propilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo, hexilo y similares. En otro aspecto, (X^{10}) puede seleccionarse independientemente de flúor o cloro. En aún otro aspecto, (X^{10}) puede ser cloro.

En la fórmula $\text{Al}(\text{X}^9)_n(\text{X}^{10})_{3-n}$, n es un número de 1 a 3 inclusive y típicamente, n es 3. El valor de n no se restringe a ser un número entero, por lo tanto esta fórmula incluye compuestos de sesquihaluro u otros compuestos agrupados de organoaluminio.

Generalmente, los ejemplos de compuestos de organoaluminio que pueden usarse incluyen, pero no se limitan a, compuestos de trialkilaluminio, compuestos de haluro de dialkilaluminio, compuestos de alcóxido de dialkilaluminio, compuestos de hidruro de dialkilaluminio y combinaciones de los mismos. Los ejemplos específicos de compuestos de organoaluminio que son útiles en la presente invención incluyen, pero no se limitan a, trimetilaluminio (TMA); trietilaluminio (TEA); tripropilaluminio; etóxido de dietilaluminio; tributilaluminio; hidruro de diisobutilaluminio; triisobutilaluminio; y cloruro de dietilaluminio.

Precontactar el *ansa*-metalloceno con al menos un compuesto de organoaluminio y un monómero de olefina para formar una mezcla precontactada puede llevarse a cabo, antes de poner en contacto esta mezcla precontactada con el activador-soporte de óxido sólido para formar el catalizador activo. Cuando la composición catalizadora se prepara de esta manera, típicamente, aunque no necesariamente, se añade una porción del compuesto de organoaluminio a la mezcla precontactada y se añade otra porción del compuesto de organoaluminio a la mezcla postcontactada preparada cuando la mezcla precontactada se pone en contacto con el activador de óxido sólido. Sin embargo, puede usarse todo el compuesto de organoaluminio para preparar el catalizador en la etapa de precontacto o bien de postcontacto. Alternativamente, todos los componentes catalizadores pueden ponerse en contacto en una única etapa.

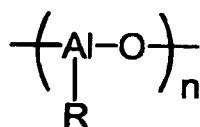
Además, puede usarse más que un compuesto de organoaluminio, bien en la etapa de precontacto o bien en la de postcontacto. Cuando se añade un compuesto de organoaluminio en etapas múltiples, las cantidades de compuesto de organoaluminio descrito en el presente documento incluyen la cantidad total de compuesto de organoaluminio usado tanto en las mezclas precontactada como postcontactada y cualquier compuesto de organoaluminio adicional añadido al reactor de polimerización. Por lo tanto, se describen las cantidades totales de compuestos de organoaluminio, independientemente de si se usa un único compuesto de organoaluminio o más de un compuesto de organoaluminio. En otra opción, trietilaluminio (TEA) o triisobutilaluminio son compuestos de organoaluminio típicos usados en la presente invención.

El cocatalizador de aluminóxano opcional

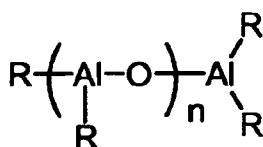
Puede proporcionarse una composición catalizadora que comprende un primer compuesto de metalloceno, un segundo compuesto de metalloceno, al menos un óxido sólido tratado químicamente y al menos un compuesto de organoaluminio. En otra opción, se proporciona una composición catalizadora que comprende un cocatalizador de aluminóxano opcional además de estos otros componentes.

Los aluminóxanos también se denominan poli(óxidos de hidrocarbiloaluminio) u organoaluminóxanos. Los otros componentes catalizadores se ponen en contacto típicamente con el aluminóxano en un compuesto disolvente hidrocarbonado saturado, aunque puede usarse cualquier disolvente que sea sustancialmente inerte a los reactivos, a los intermedios y a los productos de la etapa de activación. La composición catalizadora formada de esta manera puede recogerse por procedimientos conocidos por los expertos en la materia, que incluyen pero no se limitan a filtración, o la composición catalizadora puede introducirse en el reactor de polimerización sin aislarse.

El compuesto de aluminóxano es un compuesto de aluminio oligomérico, en el que el compuesto de aluminóxano puede comprender estructuras lineales, cíclicas o estructuras de jaula o típicamente mezclas de las tres. Se abarcan los compuestos de aluminóxano cíclicos que tienen la fórmula:



en la que R es un alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono y n es un número entero de 3 a 10. El resto (AlRO)_n mostrado aquí también constituye la unidad repetitiva en un aluminóxano lineal. De esta manera, también se abarcan los aluminóxanos lineales que tienen la fórmula:



en la que R es un alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono y n es un número entero de 1 a 50.

Además, los aluminóxanos pueden tener también estructuras de jaula de la fórmula $\text{Rt}_{5m+\alpha}\text{Rb}_{m-\alpha}\text{Al}_4\text{mO}_3$, en la que m es 3 o 4 y α es $= n_{\text{Al}(3)} - n_{\text{O}(2)} + n_{\text{O}(4)}$; en la que $n_{\text{Al}(3)}$ es el número de átomos de aluminio de coordinación tres, $n_{\text{O}(2)}$ es el número de átomos de oxígeno de coordinación dos, $n_{\text{O}(4)}$ es el número de átomos de oxígeno de coordinación cuatro, R^t representa un grupo alquilo terminal y R^b representa un grupo alquilo de unión; en la que R es un alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono.

De esta manera, los aluminóxanos que pueden servir como cocatalizadores opcionales se representan generalmente por fórmulas tales como (R-Al-O)_n, R(R-Al-O)_nAlR₂ y similares, en las que el grupo R es típicamente un alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado tal como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo o hexilo en las que n representa típicamente un número entero de 1 a 50. En una opción, los compuestos de aluminóxano de la presente invención incluyen, pero no se limitan a, metilaluminóxano, etilaluminóxano, n-propilaluminóxano, iso-propilaluminóxano, n-butilaluminóxano, t-butilaluminóxano, sec-butilaluminóxano, iso-butilaluminóxano, 1-pentilaluminóxano, 2-pentilaluminóxano, 3-pentilaluminóxano, iso-pentilaluminóxano, neopentilaluminóxano o combinaciones de los mismos.

Aunque se abarcan organoaluminóxanos con diferentes tipos de grupos R, metilaluminóxano (MAO), etilaluminóxano o isobutilaluminóxano son cocatalizadores opcionales típicos usados en las composiciones catalizadoras. Estos aluminóxanos se preparan a partir de trimetilaluminio, trietilaluminio o triisobutilaluminio, respectivamente y se denominan a veces poli(óxido de metilaluminio), poli(óxido de etilaluminio) y poli(óxido de isobutilaluminio), respectivamente. Puede usarse un aluminóxano en combinación con un trialquilaluminio, tal como se desvela en la patente de EE.UU. N.º 4.794.096, que se incorpora en el presente documento por referencia en su totalidad.

La presente invención contempla muchos valores de n en las fórmulas de aluminóxano (R-Al-O)_n y R(R-Al-O)_nAlR₂ y preferentemente n es al menos 3. Sin embargo, dependiendo de cómo se prepara, se almacena y se usa el aluminóxano, el valor de n puede ser variable dentro de una única muestra de aluminóxano y una combinación tal de aluminóxanos está comprendida en los procedimientos y composiciones.

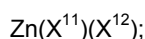
En la preparación de la composición catalizadora que comprende un aluminóxano opcional, la relación molar del aluminio en el aluminóxano al metaloceno en la composición es generalmente de 1:10 a 100.000:1. En una otra opción, la relación molar del aluminio en el aluminóxano al metaloceno en la composición es generalmente de 5:1 a 15.000:1. La cantidad de aluminóxano opcional añadido a una zona de polimerización es una cantidad dentro de un intervalo de 0,01 mg/l a 1.000 mg/l, de 0,1 mg/l a 100 mg/l, o de 1 mg/l a 50 mg/l.

Los organoaluminóxanos pueden prepararse por diversos procedimientos que son bien conocidos en la técnica. Se describen ejemplos de preparaciones de organoaluminóxanos en las Patentes de EE.UU. N.º 3.242.099 y 4.808.561, cada una de las cuales se incorpora por referencia en el presente documento, en su totalidad. Un ejemplo de cómo puede prepararse un aluminóxano es como sigue. El agua que está disuelta en un disolvente orgánico inerte puede hacerse reaccionar con un compuesto de alquilaluminio tal como AlR₃ para formar el compuesto de organosiloxano deseado. Aunque no se pretende estar atado por esta afirmación, se cree que este procedimiento de síntesis puede proporcionar una mezcla de especies de aluminóxano (R-Al-O)_n tanto lineales como cíclicas, ambas de las cuales están abarcadas por la presente invención. Alternativamente, pueden prepararse organoaluminóxanos haciendo reaccionar un compuesto de alquilaluminio tal como AlR₃ con una sal hidratada, tal como sulfato de cobre hidratado, en un disolvente orgánico inerte.

Los cocatalizadores de organocinc opcionales

5 Puede proporcionarse una composición catalizadora que comprende un primer compuesto de metalloceno, un segundo compuesto de metalloceno, al menos un óxido sólido tratado químicamente y al menos un compuesto de organoaluminio. En otra opción, se proporciona una composición catalizadora que comprende un cocatalizador de organocinc opcional además de estos otros componentes.

La composición catalizadora puede comprender además un cocatalizador de organocinc opcional, seleccionado de un compuesto con la siguiente fórmula:



10 en la que (X^{11}) es un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; (X^{12}) se selecciona de un hidrocarbilo, un alcóxido o un arilóxido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, haluro, o hidruro. En otra opción, el cocatalizador de organocinc opcional se selecciona de dimetilcinc, dietilcinc, dipropilcinc, dibutilcinc, dineopentilcinc, di(trimetilsililmetil)cinc y similares, incluyendo cualquier combinación de los mismos.

El cocatalizador de organoboro opcional

15 Puede proporcionarse una composición catalizadora que comprende un primer compuesto de metalloceno, un segundo compuesto de metalloceno, al menos un óxido sólido tratado químicamente y al menos un compuesto de organoaluminio. En otra opción, la presente invención proporciona una composición catalizadora que comprende un cocatalizador de organoboro opcional además de estos otros componentes.

20 El compuesto de organoboro puede comprender compuestos de boro neutros, sales de borato o combinaciones de los mismos. Por ejemplo, los compuestos de organoboro pueden comprender un compuesto de fluoroorganoboro, un compuesto de fluoroorganoborato o una combinación de los mismos. Puede utilizarse cualquier compuesto de fluoroorganoboro o de fluoroorganoborato conocido en la técnica. La frase compuestos de fluoroorganoboro tiene su significado habitual para referirse a compuestos neutros de la forma BY_3 . La frase compuestos de fluoroorganoborato también tiene su significado usual para hacer referencia a las sales monoaniónicas de un compuesto de fluoroorganoboro de la forma $[\text{catión}]^+[\text{BY}_4]^-$, donde Y representa un grupo orgánico fluorado. Por
25 conveniencia, los compuestos de fluoroorganoboro y de fluoroorganoborato se denominan típicamente de manera colectiva compuestos de organoboro o por cualquier nombre según requiera el contexto.

30 Los ejemplos de compuestos de fluoroorganoborato que pueden usarse como cocatalizadores incluyen, pero no se limitan a, arilboratos fluorados tales como tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de litio, tetraquis[3,5-bis(trifluorometil)borato de trifenilcarbenio y similares, incluyendo mezclas de los mismos. Los ejemplos de compuestos de fluoroorganoboro que pueden usarse como cocatalizadores en la presente invención incluyen, pero no se limitan a, tris(pentafluorofenil)boro, tris[3,5-bis(trifluorometil)fenil]boro y similares, incluyendo mezclas de los mismos.

35 Aunque no se pretende estar atado por la siguiente teoría, se piensa que estos ejemplos de compuestos de fluoroorganoborato y de fluoroorganoboro y los compuestos relacionados, forman aniones "débilmente coordinantes" cuando se combinan con compuestos organometálicos, como se desvela en la Patente de EE.UU. n.º 5.919.983, que se incorpora en el presente documento por referencia en su totalidad.

40 Generalmente, puede utilizarse cualquier cantidad de compuesto de organoboro. La relación molar del compuesto de organoboro al total del primer y el segundo compuestos de metalloceno en la composición puede ser de 0,1:1 a 10:1. Típicamente, la cantidad del compuesto de fluoroorganoboro o fluoroorganoborato usado como cocatalizador para los metallocenos está en un intervalo de 0,5 moles a 10 moles de compuesto de boro por moles totales del primer y el segundo compuestos de metalloceno combinados. La cantidad del compuesto de fluoroorganoboro o fluoroorganoborato usado como cocatalizador para el metalloceno puede estar en un intervalo de 0,8 moles a 5 moles de compuesto de boro por moles totales del primer y el segundo compuestos de metalloceno.

El cocatalizador de compuesto iónico ionizante opcional

45 Puede proporcionarse una composición catalizadora que comprende un primer compuesto de metalloceno, un segundo compuesto de metalloceno, al menos un óxido sólido tratado químicamente y al menos un compuesto de organoaluminio. En otra opción, se proporciona una composición catalizadora que comprende un cocatalizador de compuesto iónico ionizante opcional además de estos otros componentes. Se describen ejemplos de cocatalizador de compuesto iónico ionizante en las Patentes de EE.UU. Números 5.576.259 y 5.807.938, cada una de las cuales se incorpora en el presente documento por referencia, en su totalidad.

50 Un compuesto iónico ionizante es un compuesto iónico que puede funcionar para potenciar la actividad de la composición catalizadora. Aunque no atado por la teoría, se cree que el compuesto iónico ionizante puede ser capaz de reaccionar con el primer, el segundo o ambos compuestos de metalloceno y convertir los metallocenos en compuestos de metalloceno catiónicos. De nuevo, aunque no se pretende estar atado por la teoría, se cree que el

compuesto iónico ionizante puede funcionar como compuesto ionizante extrayendo completa o parcialmente un ligando aniónico, posiblemente un ligando no η^5 -alcadienilo tal como (X^3), (X^4), (X^7) o (X^8) de los metalocenos. Sin embargo, el compuesto iónico ionizante es un activador independientemente de si ioniza los metalocenos, abstrae un ligando (X^3), (X^4), (X^7) o (X^8) de un modo que forma un par iónico, debilita el enlace metal-(X^3), metal-(X^4), metal- (X^7) o metal-(X^8) en los metalocenos, se coordina simplemente a un ligando (X^3), (X^4), (X^7) o (X^8), o cualquier otro mecanismo por los que puede ocurrir la activación.

Además, no es necesario que el compuesto iónico ionizante active a los metalocenos solamente. La función de activación del compuesto iónico ionizante es evidente en la actividad potenciada de la composición catalizadora en global, en comparación con una composición catalizadora que no comprende ningún compuesto iónico ionizante. Tampoco es necesario que el compuesto iónico ionizante active tanto el primer compuesto de metaloceno como el segundo en el mismo grado.

Los ejemplos de compuestos iónicos ionizantes incluyen, pero no se limitan a, los siguientes compuestos: tetraquis(p-tolil)borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(m-tolil)borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(2,4-dimetil)borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(p-tolil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis(m-tolil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis(p-tolil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis(m-tolil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de trifenilcarbenio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis(p-tolil)borato de tropilio, tetraquis(m-tolil)borato de tropilio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato de tropilio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato de tropilio, tetraquis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de tropilio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de tropilio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de litio, tetraquis(fenil)borato de litio, tetraquis(p-tolil)borato de litio, tetraquis(m-tolil)borato de litio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato de litio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato de litio, tetraquis(p-tolil)borato de sodio, tetraquis(m-tolil)borato de sodio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato de sodio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato de sodio, tetrafluoroborato de sodio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de potasio, tetraquis(fenil)borato de potasio, tetraquis(p-tolil)borato de potasio, tetraquis(m-tolil)borato de potasio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato de potasio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato de potasio, tetrafluoroborato de potasio, tetraquis(p-tolil)aluminato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(m-tolil)aluminato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(2,4-dimetil)aluminato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)aluminato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(pentafluorofenil)aluminato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(p-tolil)aluminato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis(m-tolil)aluminato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)aluminato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)aluminato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis(pentafluorofenil)aluminato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis(p-tolil)aluminato de trifenilcarbenio, tetraquis(m-tolil)aluminato de trifenilcarbenio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)aluminato de trifenilcarbenio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)aluminato de trifenilcarbenio, tetraquis(pentafluorofenil)aluminato de trifenilcarbenio, tetraquis(p-tolil)aluminato de tropilio, tetraquis(m-tolil)aluminato de tropilio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)aluminato de tropilio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)aluminato de tropilio, tetraquis(pentafluorofenil)aluminato de tropilio, tetraquis(pentafluorofenil)aluminato de litio, tetraquis(fenil)aluminato de litio, tetraquis(p-tolil)aluminato de litio, tetraquis(m-tolil)aluminato de litio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)aluminato de litio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)aluminato de litio, tetrafluoroaluminato de litio, tetraquis(pentafluorofenil)aluminato de sodio, tetraquis(fenil)aluminato de sodio, tetraquis(p-tolil)aluminato de sodio, tetraquis(m-tolil)aluminato de sodio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)aluminato de sodio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)aluminato de sodio, tetrafluoroaluminato de sodio, tetraquis(pentafluorofenil)aluminato de potasio, tetraquis(fenil)aluminato de potasio, tetraquis(p-tolil)aluminato de potasio, tetraquis(m-tolil)aluminato de potasio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)aluminato de potasio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)aluminato de potasio, tetrafluoroaluminato de potasio. Sin embargo, el compuesto iónico ionizante no se limita a los mismos en la presente invención.

El monómero de olefina

La presente divulgación abarca procedimientos de homopolimerización que usan etileno, de esta manera como reacciones de copolimerización con al menos un compuesto olefínico diferente. En un aspecto de una reacción de copolimerización de etileno, los copolímeros de etileno comprenden una cantidad mayoritaria de etileno (>50 por ciento en moles) y una cantidad minoritaria de comonómero (<50 por ciento en moles), aunque esto no es un requisito. Los comonómeros que pueden copolimerizarse con etileno deben tener de tres a 20 átomos de carbono en su cadena molecular.

En un aspecto, cuando se desea un copolímero, el monómero de etileno puede copolimerizarse con un comonómero. En otro aspecto, los ejemplos del comonómero incluyen, pero no se limitan a, propileno, 1-buteno, 2-buteno, 3-metil-1-buteno, isobutileno, 1-penteno, 2-penteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 2-hexeno, 3-hexeno, 3-etil-1-hexeno, 1-hepteno, 2-hepteno, 3-hepteno, los cuatro octenos normales, los cuatro nonenos normales o los cinco decenos normales. En otro aspecto, el comonómero puede seleccionarse de 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octano, 1-deceno, o estireno.

En un aspecto, la cantidad de comonómero introducida en una zona de reactor para producir el copolímero es generalmente del 0,01 al 10 por ciento en peso de comonómero en base al peso total del monómero y comonómero. En otro aspecto, la cantidad de comonómero introducida en una zona de reactor es del 0,01 al 5 por ciento en peso de comonómero y en aún otro aspecto, del 0,1 al 4 por ciento en peso de comonómero en base al peso total del monómero y del comonómero. Alternativamente, puede usarse una cantidad suficiente para dar las concentraciones en peso descritas anteriormente, en el copolímero producido.

Aunque no se pretende estar atado por esta teoría, en el caso de que se usen como reactivos olefinas ramificadas, sustituidas o funcionalizadas, se cree que el impedimento estérico puede impedir y/o ralentizar el procedimiento de polimerización. De esta manera, no se esperaría que la porción o porciones ramificadas y/o cíclicas de la olefina retiradas de alguna manera del doble enlace carbono-carbono obstaculizaran la reacción de la forma que lo harían los mismos sustituyentes de olefina situados más próximos al doble enlace carbono-carbono. Al menos un reactivo para las composiciones catalizadoras descritas en el presente documento es etileno, con lo que las polimerizaciones son bien homopolimerizaciones o bien copolimerizaciones con una olefina acíclica, cíclica, terminal, interna, lineal, ramificada, sustituida o no sustituida diferente.

Preparación de la composición catalizadora

Puede proporcionarse una composición catalizadora que comprende el producto de contacto de un primer compuesto de metaloceno, un segundo compuesto de metaloceno, al menos un óxido sólido tratado químicamente y al menos un compuesto de organoaluminio. En otra opción, los procedimientos para preparar la composición catalizadora abarcan poner en contacto un primer compuesto de metaloceno, un segundo compuesto de metaloceno, al menos un óxido sólido tratado químicamente y al menos un compuesto de organoaluminio, en cualquier orden. En esta opción, se obtiene una composición catalizadora activa con los componentes catalizadores puestos en contacto en cualquier secuencia u orden.

El primer compuesto de metaloceno, el segundo compuesto de metaloceno o ambos pueden precontactarse opcionalmente con un monómero olefínico, no necesariamente el monómero de olefina a polimerizarse y un cocatalizador de organoaluminio durante un primer periodo de tiempo antes de poner en contacto esta mezcla precontactada con el óxido sólido tratado químicamente. En una opción, el primer periodo de tiempo para el contacto, el tiempo de precontacto, entre el compuesto o compuestos de metaloceno, el monómero olefínico y el compuesto de organoaluminio varían típicamente de 0,1 horas a 24 horas y es típico de 0,1 horas a 1 hora. También son típicos tiempos de precontacto de 10 minutos a 30 minutos.

Una vez que la mezcla precontactada del primer, el segundo o ambos compuestos de metaloceno, el monómero de olefina y el cocatalizador de organoaluminio se pone en contacto con el óxido sólido tratado químicamente, esta composición (que comprende además el óxido sólido tratado químicamente) se denomina la mezcla postcontactada. Típicamente, la mezcla postcontactada puede dejarse permanecer opcionalmente en contacto durante un segundo periodo de tiempo, el tiempo de postcontacto, antes de iniciarse el procedimiento de polimerización. En un aspecto, los tiempos de postcontacto entre la mezcla precontactada y el óxido sólido tratado químicamente pueden variar en tiempo de 0,1 horas a 24 horas. En otro aspecto, por ejemplo, son típicos los tiempos de postcontacto de 0,1 horas a 1 hora.

En un aspecto, el precontacto, la etapa de postcontacto, o ambas puede aumentar la productividad del polímero en comparación con la misma composición catalizadora que se prepara sin precontacto o postcontacto. Sin embargo, no se requiere una etapa de precontacto ni una etapa de postcontacto para la presente invención.

La mezcla postcontactada puede calentarse a una temperatura y durante una duración suficiente para permitir la adsorción, la impregnación o la interacción de la mezcla precontactada y el óxido sólido tratado químicamente, de tal modo que una porción de los componentes de la mezcla precontactada se inmoviliza, se adsorbe o se deposita sobre el mismo. Por ejemplo, la mezcla postcontactada puede calentarse entre -17,77 °C (0 °F) y 65,56 °C (150 °F). Las temperaturas entre 4,44 °C (40 °F) y 35,00 °C (95 °F) son típicas si se calienta algo la mezcla.

La relación molar de los moles totales del primer y segundo compuestos de metaloceno combinados al compuesto de organoaluminio puede ser de 1:1 a 1:10.000. En otra opción, la relación molar de los moles totales del primer y segundo compuestos de metaloceno combinados al compuesto de organoaluminio puede ser de 1:1 a 1:1.000 y en otra opción, de 1:1 a 1:100. Estas relaciones molares reflejan la relación de los moles totales del primer y segundo compuestos de metaloceno combinados a la cantidad total de compuesto de organoaluminio tanto en la mezcla precontactada como en la mezcla postcontactada combinadas.

Cuando se usa una etapa de precontacto, generalmente, la relación molar de monómero de olefina a los moles totales del primer y segundo compuestos de metaloceno combinados en la mezcla precontactada puede ser de 1:10 a 100.000:1, o de 10:1 a 1.000:1.

La relación en peso del óxido sólido tratado químicamente al compuesto de organoaluminio puede variar de 1:5 a 1.000:1. En otra opción, la relación en peso del óxido sólido tratado químicamente al compuesto de organoaluminio puede ser de 1:3 a 100:1 y en aún otra opción, de 1:1 a 50:1.

La relación en peso del primer y segundo compuestos de metaloceno combinados al óxido sólido tratado químicamente puede ser de 1:1 a 1:1.000.000. La relación en peso de los moles totales del primer y segundo compuestos de metaloceno combinados al óxido sólido tratado químicamente puede ser de 1:10 a 1:100.000 y en otra opción, de 1:20 a 1:1.000.

5 No se requiere aluminóxano para formar la composición catalizadora descrita en el presente documento, una característica que permite menores costes de producción del polímero. Pueden usarse compuestos de organoaluminio de tipo AlR_3 y un óxido sólido tratado químicamente en ausencia de aluminóxanos. Aunque no se pretende estar atado por la teoría, se cree que los compuestos de organoaluminio probablemente no activan el catalizador de metaloceno de la misma manera que un organoaluminóxano.

10 Adicionalmente, no se requieren compuestos de borato caros ni MgCl_2 para formar la composición catalizadora aunque pueden usarse opcionalmente aluminóxanos, compuestos de organoboro, compuestos iónicos ionizantes, compuestos de organocinc, MgCl_2 o cualquier combinación de los mismos en la composición catalizadora. Además, cocatalizadores tales como aluminóxanos, compuestos de organoboro, compuestos iónicos ionizantes, compuestos de organocinc o cualquier combinación de los mismos pueden usarse como cocatalizadores con el primer y el
15 segundo compuestos de metaloceno, bien en presencia o bien en ausencia del óxido sólido tratado químicamente y bien en presencia o bien en ausencia de compuestos de organoaluminio.

La actividad catalizadora del catalizador es típicamente mayor que o igual a 100 gramos de polietileno por gramo de óxido sólido tratado químicamente por hora (abreviado $\text{gP}/(\text{gCTSO}\cdot\text{h})$). El catalizador puede caracterizarse por una actividad mayor que o igual a 250 $\text{gP}/(\text{gCTSO}\cdot\text{h})$ y en otra opción, una actividad mayor que o igual a 500
20 $\text{gP}/(\text{gCTSO}\cdot\text{h})$. El catalizador puede caracterizarse por una actividad mayor que o igual a 1000 $\text{gP}/(\text{gCTSO}\cdot\text{h})$ y en otra opción, una actividad mayor que o igual a 2000 $\text{gP}/(\text{gCTSO}\cdot\text{h})$. Esta actividad se mide en condiciones de polimerización en suspensión, usando isobutano como 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 indicación de ninguna incrustación en las paredes, recubrimiento u otras formas de suciedad tras hacer estas medidas.

25 **Utilidad de la composición catalizadora en procedimientos de polimerización**

La Tabla 1 proporciona algunos ejemplos no limitantes de catalizadores y condiciones preparativas para los catalizadores. Las polimerizaciones usando los catalizadores pueden llevarse a cabo de cualquier manera conocida en la técnica. Tales procedimientos de polimerización incluyen pero no se limitan a polimerizaciones en suspensión, polimerizaciones en fase gaseosa, polimerizaciones en solución y similares, incluyendo combinaciones multi-reactor
30 de las mismas. De esta manera, puede utilizarse cualquier zona de polimerización conocida en la técnica para producir polímeros que contienen etileno. Por ejemplo, puede utilizarse un reactor agitado para un procedimiento discontinuo o la reacción puede llevarse a cabo continuamente en un reactor de bucle o en un reactor agitado continuo.

Después de la activación del catalizador, se usa una composición catalizadora para homopolimerizar etileno, o copolimerizar etileno con un comonomero. Un procedimiento de polimerización típico es un procedimiento de polimerización en suspensión (conocido también como procedimiento en forma de partícula), que se conoce bien en la técnica y se desvela, por ejemplo, en la Patente de EE.UU. N.º 3.248.179, que se incorpora por referencia en el presente documento, en su totalidad. Otros procedimientos de polimerización para procedimientos en suspensión son aquellos que emplean un reactor de bucle del tipo desvelado en la Patente de EE.UU. N.º 3.248.179 y aquellos
40 utilizados en una pluralidad de reactores agitados, bien en serie, en paralelo o combinaciones de los mismos, en los que las condiciones de reacción son diferentes en los diferentes reactores, que también se incorpora por referencia en el presente documento, en su totalidad.

Las temperaturas de polimerización típicamente varían de 60 °C a 280 °C, con una temperatura de reacción de polimerización que funciona más típicamente entre 70 °C y 110 °C.

45 La reacción de polimerización ocurre típicamente en una atmósfera inerte, esto es, en atmósfera sustancialmente libre de oxígeno y en condiciones sustancialmente anhidras, de esta manera, en ausencia de agua según comienza la reacción. Por lo tanto se emplea típicamente una atmósfera inerte, seca, por ejemplo, nitrógeno seco o argón seco, en el reactor de polimerización.

La presión de la reacción de polimerización puede ser cualquier presión que no afecte de manera adversa a la reacción de polimerización y se lleva a cabo típicamente a una presión más alta que las presiones de pretratamiento. Generalmente, las presiones de polimerización son de aproximadamente la presión atmosférica a 6,89 MPa (1000 psig), más típicamente de 344,7 kPa (50 psig) a 5,52 MPa (800 psig). Además, puede usarse hidrógeno en el procedimiento de polimerización para controlar el peso molecular del polímero.

Las polimerizaciones que usan los catalizadores desvelados en el presente documento pueden llevarse a cabo de cualquier manera conocida en la técnica. Tales procedimientos que pueden polimerizar monómeros en polímeros incluyen, pero no se limitan a polimerizaciones en suspensión, polimerizaciones en fase gaseosa, polimerizaciones en solución y combinaciones multi-reactor de las mismas. De esta manera, puede utilizarse cualquier zona de polimerización conocida en la técnica para producir polímeros que contienen olefina. Por ejemplo, puede utilizarse
55

un reactor agitado para un procedimiento discontinuo o la reacción puede llevarse a cabo continuamente en un reactor de bucle o en un reactor agitado continuo.

Típicamente, las polimerizaciones desveladas en el presente documento se llevan a cabo usando un procedimiento de polimerización en suspensión en una zona de reacción de bucle. Los diluyentes adecuados usados en la polimerización en suspensión se conocen bien en la técnica e incluyen hidrocarburos que son líquidos en las condiciones de reacción. El término "diluyente" como se emplea en la presente divulgación no significa necesariamente un material inerte ya que este término pretende incluir compuestos y composiciones que pueden contribuir al procedimiento de polimerización. Los ejemplos de hidrocarburos que pueden usarse como diluyentes incluyen, pero no se limitan a, ciclohexano, isobutano, n-butano, propano, n-pentano, isopentano, neopentano y n-hexano. Típicamente, se usa isobutano como diluyente en una polimerización en suspensión. Se encuentran ejemplos de esta tecnología en las Patentes de EE.UU. N.º 4.424.341; 4.501.885; 4.613.484; 4.737.280; y 5.597.892; cada una de las cuales se incorpora por referencia en el presente documento, en su totalidad.

Se contemplan diversos reactores de polimerización. Como se usa en el presente documento, "reactor de polimerización" incluye cualquier reactor de polimerización o sistema de reactores de polimerización conocidos en la técnica que sea capaz de polimerizar monómeros de olefina para producir homopolímeros o copolímeros de la presente invención. Tales reactores pueden comprender reactores de suspensión, reactores de fase gaseosa, reactores de solución o cualquier combinación de los mismos. Los reactores de fase gaseosa pueden comprender reactores de lecho fluidizado o reactores tubulares. Los reactores de suspensión pueden comprender bucles verticales o bucles horizontales.

Los reactores de polimerización que son adecuados pueden comprender al menos un sistema de suministro de materia prima, al menos un sistema de suministro para catalizador o componentes catalizadores, al menos un sistema reactor, al menos un sistema de recuperación de polímero o cualquier combinación adecuada de los mismos. Los reactores adecuados pueden comprender además uno cualquiera o una combinación de, un sistema de almacenamiento de catalizador, un sistema de extrusión, un sistema refrigerador, un sistema de reciclado del disolvente o un sistema de control. Tales reactores pueden comprender extracción continua y reciclado directo de catalizador, diluyente y polímero. Generalmente, los procedimientos continuos pueden comprender la introducción continua de un monómero, un catalizador y un diluyente en un reactor de polimerización y la retirada continua de este reactor de una suspensión que comprende partículas de polímero y el diluyente.

Los sistemas reactores de polimerización pueden comprender un tipo de reactor por sistema o sistemas reactores múltiples que comprenden dos o más tipos de reactores operados en paralelo o en serie. Los sistemas reactores múltiples pueden comprender reactores conectados entre sí para realizar la polimerización o reactores que no están conectados. El polímero puede polimerizarse en un reactor bajo un conjunto de condiciones y después el polímero puede transferirse a un segundo reactor para la polimerización bajo un conjunto diferente de condiciones.

El sistema reactor de polimerización puede comprender al menos un reactor de suspensión en bucle. Tales reactores se conocen en la técnica y pueden comprender bucles verticales u horizontales. Tales bucles pueden comprender un único bucle o una serie de bucles. Los reactores de bucles múltiples pueden comprender bucles tanto verticales como horizontales. La polimerización en suspensión puede realizarse en un disolvente orgánico que puede dispersar el catalizador y el polímero. Los ejemplos de disolventes adecuados incluyen butano, hexano, ciclohexano, octano e isobutano. El monómero, el disolvente, el catalizador y cualquier comonómero se suministran continuamente a un reactor de bucle donde ocurre la polimerización. La polimerización puede ocurrir a temperaturas y presiones bajas. El efluente del reactor puede retirarse de manera rápida para retirar la resina sólida.

El reactor de polimerización puede comprender al menos un reactor de fase gaseosa. Tales sistemas pueden emplear una corriente de reciclado continua que contiene uno o más monómeros ciclados continuamente a través del lecho fluidizado en presencia del catalizador en condiciones de polimerización. La corriente de reciclado puede extraerse del lecho fluidizado y reciclarse de vuelta al reactor. Simultáneamente, puede extraerse polímero producto del reactor y puede añadirse monómero nuevo o fresco para reemplazar el monómero polimerizado. Tales reactores de fase gaseosa pueden comprender un procedimiento para polimerización en fase gaseosa multietapa de olefinas, en el que las olefinas se polimerizan en la fase gaseosa en al menos dos zonas de polimerización en fase gaseosa independientes mientras se suministra un polímero que contiene catalizador formado en una primera zona de polimerización a una segunda zona de polimerización.

El reactor de polimerización puede comprender un reactor tubular. Los reactores tubulares pueden fabricar polímeros por iniciación por radicales libres o empleando los catalizadores usados típicamente para polimerización por coordinación. Los reactores tubulares pueden tener varias zonas donde se añaden monómero fresco, iniciadores o catalizadores. El monómero puede arrastrarse en una corriente gaseosa inerte e introducirse en una zona del reactor. Los iniciadores, los catalizadores y/o los componentes catalizadores pueden arrastrarse en una corriente gaseosa e introducirse en otra zona del reactor. Las corrientes gaseosas se entremezclan para la polimerización. Pueden emplearse calor y presión apropiadamente para obtener condiciones de reacción de polimerización óptimas.

El reactor de polimerización puede comprender un reactor de polimerización en solución. Durante la polimerización en solución, el monómero se pone en contacto con la composición catalizadora mediante agitación adecuada u otros

- medios. Puede emplearse un vehículo que comprende un diluyente orgánico inerte o exceso de monómero. Si se desea, el monómero puede ponerse en fase de vapor en contacto con el producto de reacción catalítica, en presencia o ausencia de material líquido. La zona de polimerización se mantiene a temperaturas y presiones que darán como resultado la formación de una solución del polímero en un medio de reacción. Puede emplearse
- 5 agitación durante la polimerización para obtener mejor control de la temperatura y para mantener mezclas de polimerización uniformes en toda la zona de polimerización. Se utilizan medios adecuados para disipar el calor exotérmico de la polimerización. La polimerización puede efectuarse de una manera discontinua o de una manera continua. El reactor puede comprender una serie de al menos un separador que emplea alta presión y baja presión para separar el polímero deseado.
- 10 El sistema reactor de polimerización puede comprender la combinación de dos o más reactores. La producción de polímeros en reactores múltiples puede incluir varias etapas en al menos dos reactores de polimerización separados interconectados por un dispositivo de transferencia que hace posible transferir los polímeros que resultan del primer reactor de polimerización al segundo reactor. Las condiciones de polimerización deseadas en uno de los reactores pueden ser diferentes de las condiciones de funcionamiento de los otros reactores. Alternativamente, la
- 15 polimerización en reactores múltiples puede incluir la transferencia manual de polímero de un reactor a reactores posteriores para la polimerización continuada. Tales reactores pueden incluir cualquier combinación que incluye, pero no se limita a, reactores de bucle múltiples, reactores de gas múltiples, una combinación de reactores de bucle y gas, una combinación de reactores autoclave o reactores de solución con reactores de bucle o gas, reactores de solución múltiples o reactores de autoclave múltiples.
- 20 Después de que los polímeros se produzcan, pueden formarse en diversos artículos, que incluyen, pero no se limitan a, recipientes caseros, utensilios, productos en película, tambores, tanques de combustible, tuberías, geomembranas y forros. Diversos procedimientos pueden formar estos artículos. Generalmente, se añaden aditivos y modificadores al polímero para proporcionar efectos deseados. Pueden producirse artículos adecuadamente a un menor coste, manteniendo la mayoría o todas las propiedades únicas de los polímeros producidos con catalizadores
- 25 de metalloceno.

Preparación de resinas y propiedades de la presente invención

- La Tabla 1 proporciona algunos ejemplos no limitantes de condiciones de preparación para los catalizadores. La Tabla 2 proporciona algunos ejemplos no limitantes de los catalizadores, las condiciones de polimerización y las propiedades de resina resultantes. La Tabla 3 proporciona algunos ejemplos no limitantes de los catalizadores, las
- 30 condiciones de polimerización y las propiedades de resina resultantes. Las Tablas 4 a 6, las Figuras 1 a 14 y los Ejemplos proporcionan datos para las resinas de polietileno producidas usando las composiciones catalizadoras y para las resinas de polietileno producidas usando composiciones catalizadoras convencionales o comparativas.

- El Ejemplo 7 proporciona una descripción de la síntesis de resina. Para los datos de evaluación de resinas presentados en las Tablas 4-6 y los Ejemplos, se emplearon cuatro sistemas catalizadores independientes. Como se
- 35 muestra en las Tablas 1 y 2, se evaluó un sistema catalizador de metalloceno único y las resinas de este catalizador se designan con el prefijo "SC" para denotar un catalizador único. Las Tablas 1 y 2 también indican que los siguientes tres catalizadores fueron catalizadores de metalloceno dual, usando diferentes pares de catalizadores de metalloceno que se emplearon combinando los catalizadores en relaciones deseadas en el reactor antes de la polimerización. Las resinas de estos sistemas de metalloceno dual se designan con los prefijos "DC-A", "DC-B" y
- 40 "DC-C" para denotar sistemas de metalloceno dual y distinguir los tres sistemas. Además, las resinas en sí se marcan numéricamente en lo sucesivo para facilidad de identificación, por ejemplo, SC-1, SC-2, DC-A-1, DC-B-1, etcétera. Se usó un HP-LDPE disponible en el mercado, PE4517, de Chevron Phillips Chemical Co. LP, como control para todas las pruebas.

- Se encontró que todas las resinas del catalizador de metalloceno único exhibieron generalmente presiones de
- 45 extrusor y cargas de motor más altas en comparación con PE4517 a valores de índice de fusión equivalentes. En contraste, las resinas de catalizador de metalloceno dual exhibieron un comportamiento de cizallamiento-afinamiento considerablemente mejor que las resinas de catalizador de metalloceno único, dando como resultado presiones de extrusor y cargas de motor comparables a la resina PE4517. El estrechamiento y la velocidad de línea máxima alcanzable para procesar las resinas de la presente invención mostraron respuestas variadas. Las resinas de
- 50 catalizador único exhibieron un estrechamiento más alto y una reducción más pobre en comparación con PE4517, sin embargo tanto los comportamientos de estrechamiento como de reducción mejoraron considerablemente con las resinas de metalloceno dual. Un par catalizador en particular, DC-C-2, generó resinas que tenían presiones de extrusor y cargas de motor y estrechamiento equivalentes o más bajas a velocidades de línea tanto de 91,44 metros/min (300 pies/min) como de 274,32 metros/min (900 pies/min) que fueron sólo ligeramente más altas que las
- 55 del PE4517. En general, las velocidades de línea máximas para estas resinas particulares fueron más bajas en comparación con PE4517, pero sin embargo suficientemente altas (~305 metros/min, 1.000 pies/min) para considerarse generalmente viable comercialmente. Se observó que las propiedades de desgarramiento de Elmendorf, impacto de Spencer, adhesión de estallido y sello (pegajosidad en caliente y resistencia de sello última) para todas las resinas experimentales fueron sustancialmente equivalentes o mejores que estas propiedades de la resina
- 60 PE4517.

Como se desvela en el presente documento, se observó que las características de la presión del extrusor y la carga de motor fueron, en general, sustancialmente función de una viscosidad de cizallamiento alta apropiada sola. Para las resinas de la presente invención, se observó que el comportamiento de estrechamiento dependía principalmente de la viscosidad a cizallamiento cero o elasticidad en fusión. Además, se observó que la fracción o componente de alta masa molecular influyó en el comportamiento del estrechamiento. Se advirtió además que el rendimiento del procedimiento de revestimiento por extrusión de estas resinas a temperaturas elevadas podría predecirse razonablemente a partir de datos de reología a temperaturas mucho más bajas, de acuerdo con observaciones publicadas recientemente. Se vio que la reducción (velocidad de línea máxima) dependía débilmente de la viscosidad a cizallamiento bajo, aunque las razones para esto no se comprenden bien. Se observó que la resina PE4517 no cayó en las mismas líneas de tendencia para el comportamiento de estrechamiento y la reducción que las resinas acordes con la presente invención. Aunque no se pretende estar atado por la teoría, esta observación se atribuyó a diferencias tanto en el grado de ramificación de cadena larga como la arquitectura de cadena larga de estas resinas.

Comparación de resinas de catalizadores de metaloceno único y metaloceno dual

El Ejemplo 8 informa los resultados obtenidos a partir de los catalizadores de metaloceno único y las propiedades de las resinas resultantes, que se usan como línea de base comparativa para los catalizadores de metaloceno dual y el control de HP-LDPE disponible en el mercado, marcado como PE4517 (de Chevron Phillips Chemical Co. LP). Como se ve en las Figuras 1-4, todas las resinas producidas por el catalizador único, marcadas SC-1 a SC-5, exhibieron generalmente presiones de extrusor, carga de motor y estrechamiento más altos en comparación con el control de HP-LDPE disponible en el mercado, marcado como PE4517. De esta manera, mientras que SC-1 a SC-3 fueron similares a PE4517 en MI, exhibieron casi dos veces la presión de extrusión y una carga de motor 50% más alta en comparación con la resina PE4517. El estrechamiento de estas resinas fue más alto a 91,44 metros/min (300 pies/min) de velocidad de línea y exhibió ruptura antes de alcanzar las velocidades de línea de 274,32 metros/min (900 pies/min). Las resinas SC-4 y SC-5 fueron más altas en MI en comparación con PE4517y como resultado sus presiones de extrusor y cargas de motor estuvieron más cerca de las del PE4517. Sin embargo, exhibieron un estrechamiento más alto a 91,44 metros/min (300 pies/min). Además, SC-4 también exhibió ruptura antes de alcanzar 274,32 metros/min (900 pies/min), mientras que SC-5 pudo ser estirado a 274,32 metros/min (900 pies/min), como puede verse en la Figura 4. A esta velocidad de línea más alta, sin embargo, tuvo casi tres veces el estrechamiento del PE4517.

El Ejemplo 8 proporciona un análisis detallado de las resinas de los catalizadores SC. En resumen, estos resultados indicaron que estas resinas de catalizador único particulares no proporcionaron el equilibrio óptimo de características de extrusión y estrechamiento que eran comparables a la resina PE4517 como se deseaba.

El Ejemplo 9 y las Tablas 4-6 proporcionan los resultados obtenidos a partir de tres diferentes pares de catalizadores de metaloceno dual y las propiedades de las resinas resultantes y compara los resultados obtenidos con la resina HP-LDPE de control EP4517. Estas resinas de metaloceno dual demuestran, entre otras cosas, el ensanchamiento de la distribución de pesos moleculares y la potenciación de la respuesta al cizallamiento-afinamiento, en comparación con las resinas producidas a partir de los catalizadores de metaloceno único. Las resinas de metaloceno dual, aunque muestran algunas diferencias entre ellas, fueron generalmente mejores en rendimiento global en comparación con las resinas de catalizador único. Por ejemplo, comparando los datos para las resinas de metaloceno dual DC-A-1, DC-B-1 y DC-C-1 con los de las resinas de metaloceno único SC-1, SC-2 y SC-3, que están más cerca en MI entre sí, ilustran estas diferencias. Generalmente las resinas de catalizador de metaloceno dual exhibieron presiones de cabeza del extrusor más bajas, cargas de motor más bajas, estrechamiento más bajo y mejor reducción, como se ve en las Figuras 1-4, respectivamente. El rendimiento de las dos resinas del sistema C, a saber, las resinas DC-C-1 y DC-C-2, fue especialmente digno de atención en comparación con la resina PE4517 de control HP-LDPE. La resina DC-C-1, que es nominalmente del mismo MI que PE4517, exhibe características de presión de extrusor y carga de motor comparables, si no mejores y estrechamiento comparable a 91,44 metros/min (300 pies/min) respecto al PE4517, como se ilustra en la Figura 2. Sin embargo, la resina DC-C-1 no tuvo buena reducción y se rasgó a 182,88 metros/min (600 pies/min) (véase la Tabla 4). La resina DC-C-2, que es más alta en MI (~12 MI) que PE4517, exhibió claramente menor presión de extrusión, carga de motor y estrechamiento bastante comparable tanto a velocidades de línea de 91,44 metros/min (300 pies/min) como de 274,32 metros/min (900 pies/min), en comparación con la resina PE4517.

Propiedades del revestimiento por extrusión

Se realizaron evaluaciones del revestimiento por extrusión para las resinas de la presente invención y se compararon con las de la resina PE4517 de control HP-LDPE y se informan en el Ejemplo 10.

Como se demuestra en las resistencias al desgarro de Elmendorf ilustradas en la Figura 6, las resinas experimentales preparadas según los Ejemplos fueron equivalentes en gran medida o bien mejores en términos de la resistencia al desgarro MD y TD que la resina PE4517. La resistencia al impacto de Spencer en la Figura 7 muestra de manera similar un rendimiento comparable en gran medida de las resinas experimentales con la del PE4517. La adhesión de estallido en la Figura 8 muestra alguna variabilidad, pero de nuevo sin aparente tendencia con la densidad ni el índice de fusión.

Los datos de resistencia a la pegajosidad en caliente para las resinas experimentales se muestran en la Figura 9. Con la posible excepción de la resina SC-1, que fue una de las resinas de densidad más alta ($0,934 \text{ g/cm}^3$) preparadas, las otras resinas experimentales muestran un comportamiento de resistencia a la pegajosidad en caliente que parece ser comparable en gran medida con el de PE4517. Los datos de resistencia de sello última en la Figura 10 ilustran que, en líneas generales, las resinas experimentales exhiben temperaturas de inicio del sellado y resistencias del sellado comparables en comparación con las de PE4517. Una comparación más estrecha de PE4517, DC-C-1 y DC-C-2 demuestra además que aunque la resistencia de sello última para PE4517 parece estabilizarse a alrededor de $560,40 \text{ N/m}$ ($3,2 \text{ lbf/in}$), las de DC-C-1 y DC-C-2 exhiben generalmente resistencias estabilizadas más altas de alrededor de $700,51\text{-}788,07 \text{ N/m}$ ($4\text{-}4,5 \text{ lbf/in}$).

10 *Peso molecular y características reológicas*

Se presentan en la Tabla 5 datos de peso molecular absoluto a partir de SEC-MALS, que muestran peso molecular medio ponderal (M_w), peso molecular medio numérico (M_n), peso molecular medio z (M_z) y distribución de pesos moleculares (M_w/M_n). Las características reológicas de las resinas de la presente invención, expresadas en términos de los parámetros del modelo empírico de Carreau-Yasuda, se presentan en la Tabla 6. Se determinó que todas las resinas experimentales mostradas en las Tablas 1, 2 y 3 y la resina PE4517 de control HP-LDPE contenían grados variantes de ramificación de cadena larga a partir de los datos de SEC-MALS. El Ejemplo 11 detalla el peso molecular y las características reológicas de las resinas de la presente invención.

Como se ilustra en la Figura 11a, PE4517 tuvo la mayor polidispersidad en comparación con las resinas A, B o C de la presente invención, como se ve por la significativa "joroba" sobre el extremo de alto peso molecular. Todas las resinas experimentales fueron generalmente mucho más estrechas en polidispersidad, pero también exhibieron todas una "joroba" de alto peso molecular. Como se ilustra en la Figura 11b, la resina PE4517 fue considerablemente más alta en el grado de nivel de ramificación de cadena larga a través del intervalo de peso molecular en comparación con todas las resinas de la presente invención. Los resultados de las Figuras 11a y 11b demostraron que en comparación con la resina PE4517, las resinas experimentales generalmente: 1) son más estrechas en polidispersidad; 2) carecen del extremo muy alto del M_w ; y 3) contienen sólo aproximadamente un tercio a un cuarto del nivel de LCB.

Un apoyo adicional a la presencia de ramificación de cadena larga en estos polímeros viene de las elevadas energías de activación, E_a , cercanas a 40 kJ/mol para las resinas representativas seleccionadas, como se muestra en la Figura 4. Las resinas experimentales también se caracterizaron usando Resonancia Magnética Nuclear (RMN) y estos resultados parecen mostrar sólo ramas de tipo "Y". En contraste, se cree que el HP-LDPE tiene una arquitectura de ramificación de cadena larga más compleja, multi-ramificada aleatoriamente o "con forma de árbol" rama sobre rama, como resultado del procedimiento de polimerización por radicales libres a alta presión. Por lo tanto, se cree que las diferencias entre las diversas resinas producidas y las razones para sus diferencias de rendimiento observadas, son debidas en gran medida a diferencias en el M_w , la distribución de pesos moleculares (MWD) y los niveles de ramificación de cadena larga, más que al tipo de arquitectura de ramificación de cadena larga.

Carga de motor y presión de cabeza del extrusor

El Ejemplo 12 detalla las propiedades de carga de motor y presión de cabeza de extrusor de las resinas de la presente invención. Se espera que la carga de motor y la presión de cabeza del extrusor sean funciones de la viscosidad de cizallamiento. Se examinó la caída de carga de motor y presión del extrusor en función de la viscosidad de cizallamiento medida a 100 l/s de velocidad de cizallamiento, los resultados de lo cual indican una correlación razonablemente buena tanto de carga de motor como de presión de extrusor con la viscosidad de cizallamiento, como se ve en las Figuras 12a y 12b, respectivamente. El Ejemplo 12 proporciona un análisis detallado de estos datos.

Un examen adicional de los datos en la Figura 12 con respecto a los cuatro diferentes sistemas de resina/catalizador investigados reveló que las resinas de catalizador único, a MI equivalentes, exhibieron viscosidades a alto cizallamiento más altas y por tanto cargas de motor y caídas de presión más altas. En contraste, las resinas de catalizador dual exhibieron viscosidades a alto cizallamiento más bajas y por tanto cargas de motor y caídas de presión más bajas. Los datos en la Figura 12 indicaron de esta manera que las características de extrusión esperadas, a saber, carga de motor y presión de cabeza, pueden ser ajustadas controlando el comportamiento de viscosidad en flujo de cizallamiento en las condiciones de procesamiento prevalecientes. De esta manera, cuanto mayor es el comportamiento de cizallamiento-afinamiento para un MI dado, menores deben ser la carga de motor y la presión de cabeza esperadas.

Comportamiento del estrechamiento

El Ejemplo 13 proporciona un análisis detallado del comportamiento del estrechamiento de las resinas de la presente invención. La Figura 13a ilustra el estrechamiento por lado a $91,44 \text{ metros/min}$ (300 pies/min), mostrado en una representación gráfica semi-logarítmica en función de la viscosidad a cizallamiento cero estimada como se describe en el presente documento. En la Figura 13b, el estrechamiento por lado a $91,44 \text{ metros/min}$ (300 pies/min) se

muestra en función del Parámetro de Cizallamiento Recuperable (RSP). Todas las resinas preparadas parecieron caer sustancialmente en una línea de tendencia única, disminuyendo el estrechamiento sistemáticamente según aumentó la viscosidad a cizallamiento cero (Figura 13a), o según aumentó la elasticidad en fusión (Figura 13b). En contraste con este comportamiento observado, la resina PE4517 estuvo claramente fuera de la línea de tendencia en ambos casos.

La Figura 5 ilustra el estrechamiento en función de la velocidad de línea creciente, o reducción más alta y demuestra que el estrechamiento de todas las resinas de catalizador único SC-1 a SC-5 mostraron bien un comportamiento de estrechamiento constante o bien aumentado al aumentar la velocidad de línea. En contraste, el estrechamiento de PE4517 y cada una de las resinas de metaloceno dual, con la excepción de la resina DC-A-3, mostraron generalmente un estrechamiento más bajo según aumentó la velocidad de línea. Estos datos ilustran que los sistemas de metaloceno dual generaron arquitecturas moleculares de resina que exhibían respuestas de endurecimiento por deformación similares a las observadas con resinas HP-LDPE.

En la suposición de que todas las resinas de la presente invención exhiben un tipo sustancialmente similar de arquitectura LCB como se describe en el presente documento y adicionalmente varían en el grado de nivel de LCB (ramas de cadena larga) en sólo pequeñas cantidades (véase la Figura 11b), parecería que las diferencias en el comportamiento de estrechamiento están considerablemente influidas por la fracción de alto M_w . La Tabla 3 ilustra que todas las resinas experimentales varían realmente en un intervalo estrecho de características de peso molecular, principalmente en las características de M_w y M_z . Específicamente, el peso molecular medio M_z , a M_I constante, parece aumentar del sistema SC catalítico único, al sistema DC-A catalítico dual, al sistema DC-B catalítico dual, al sistema DC-C catalítico dual. Esta observación se ve además comparando los datos de M_w y M_z en la Tabla 3 para resinas SC-2, DC-A-1, DC-B-1 y DC-C-1, que están todas cerca de ~5 Mly los datos en las Figuras 11a y 11b. Tras una inspección más detallada, parece que la resina DC-C-1, que tuvo el estrechamiento más bajo entre las resinas experimentales, es realmente más baja en contenido de LCB en comparación con DC-A-1 y DC-B-1. Sin embargo, DC-C-1 es más alto en M_z que las otras resinas de la presente invención. Por lo tanto, aunque no se pretende estar atado por la teoría, es posible que las resinas de la presente invención exhiban las diferencias observadas en estrechamiento no como resultado de diferencias en tipo de ramificación de cadena larga, sino diferencias en las fracciones de M_w más alto. En contraste, el hecho de que PE4517 parece no seguir las tendencias generales de la serie de resinas experimentales con respecto al estrechamiento (Figuras 13a y 13b) puede ser atribuido a diferencias en el grado de esta manera como el tipo de ramificación de cadena larga como se describe en el presente documento.

Capacidad de reducción

La velocidad de línea máxima alcanzable con cada resina se muestra en la Figura 14 en función de la viscosidad a cizallamiento bajo a 0,03 l/s de frecuencia, obtenida a partir de los datos de barrido de frecuencia dinámica a 190 °C. Se observa una tendencia somera de disminución de velocidad de línea máxima conseguida con viscosidad a cizallamiento bajo creciente. La respuesta del PE4517 es diferente de la de las resinas preparadas como se define en el presente documento, como se indica en la Figura 14.

Propiedades de las resinas

Un examen de las Tablas, las Figuras y los Ejemplos descritos en el presente documento proporciona una descripción adicional de las propiedades de las resinas de la presente invención, como sigue.

De acuerdo con la presente invención, el polímero de etileno de la presente invención se caracteriza por un índice de fusión de 7 a 15 g/min; una densidad de 0,916 a 0,930 g/cm³; una energía de activación de flujo E_a de 38 a 42 kJ/mol; un índice de polidispersidad (M_w/M_n) de 5 a 10; un M_z de 500 a 1100 kg/mol; un peso molecular M_w de 80 a 130 kg/mol; y un número de Ramas de Cadena Larga por 1.000 átomos de carbono (LCB/1.000 átomos de carbono) de 0,02 a 0,18, en el intervalo de peso molecular de 100 a 1.000 kg/mol.

En un aspecto adicional de la presente invención, el polímero de etileno se caracteriza por un estrechamiento del polímero a 91,44 metros/min (300 pies/min) de velocidad de línea de 7,62 a 20,32 centímetros/lado (3 a 8 pulgadas/lado). En otro aspecto, el estrechamiento del polímero a 91,44 metros/min (300 pies/min) de velocidad de línea es de 7,62 a 15,24 centímetros/lado (3 a 6 pulgadas/lado) y en aún otro aspecto, el estrechamiento del polímero a 91,44 metros/min (300 pies/min) de velocidad de línea es de 7,62 a 11,43 centímetros/lado (3 a 4,5 pulgadas/lado).

En un aspecto adicional de la presente invención, el polímero de etileno se caracteriza por un Parámetro de Cizallamiento Recuperable $\times 1E3$ (RSP) a 190 °C y 0,03 rad/s de frecuencia de 20 a 500. En otro aspecto, el Parámetro de Cizallamiento Recuperable $\times 1E3$ (RSP) a 190 °C y 0,03 rad/s de frecuencia del polímero es de 80 a 475 y en aún otro aspecto, el Parámetro de Cizallamiento Recuperable $\times 1E3$ (RSP) a 190 °C y 0,03 rad/s de frecuencia del polímero es de 175 a 450.

En aún otro aspecto de la presente invención, el polímero de etileno se caracteriza por un estrechamiento del polímero a 274,32 metros/min (900 pies/min) de velocidad de línea de 7,62 a 20,32 centímetros/lado (3 a 8 pulgadas/lado). En aún otro aspecto, el estrechamiento del polímero a 274,32 metros/min (900 pies/min) de

velocidad de línea es de 7,62 a 15,24 centímetros/lado (3 a 6 pulgadas/lado) y en otro aspecto, el estrechamiento del polímero a 274,32 metros/min (900 pies/min) de velocidad de línea es de 7,62 a 11,43 centímetros/lado (3 a 4,5 pulgadas/lado).

5 En otro aspecto de la presente invención, el polímero de etileno se caracteriza por una presión de cabeza del extrusor a 90,72 kg/h (200 lb/h) de tasa de extrusión de 3,45 MPa a 13,79 MPa (500 a 2.000 psi). En otro aspecto, la presión de cabeza del extrusor a 90,72 kg/h (200 lb/h) de tasa de extrusión es de 4,14 a 10,34 MPa (600 a 1.500 psi) y en aún aspecto, la presión de cabeza del extrusor a 90,72 kg/h (200 lb/h) de velocidad es de extrusión es de 4,82 a 8,96 MPa (700 a 1300 psi).

10 En aún otro aspecto adicional de la presente invención, el polímero de etileno se caracteriza por una carga de motor del extrusor a 90,72 kg/h (200 lb/h) de tasa de extrusión de 40 a 120 amperios. En otro aspecto, la carga de motor del extrusor a 90,72 kg/h (200 lb/h) de tasa de extrusión es de 50 a 100 amperios y en aún otro aspecto, la carga de motor del extrusor a 90,72 kg/h (200 lb/h) de tasa de extrusión es de 60 a 90 amperios.

15 En aún otro aspecto adicional de la presente invención, el polímero de etileno se caracteriza por una resistencia al desgarro de Elmendorf MD mayor que o igual a 2,1 g/lb/resma. En otro aspecto, la resistencia al desgarro de Elmendorf MD es mayor que o igual a 2,9 g/lb/resma.

En otro aspecto de la presente invención, el polímero de etileno se caracteriza por un impacto de Spencer mayor que o igual a 0,010 g/lb/resma.

En aún otro aspecto de la presente invención, el polímero de etileno se caracteriza por una fuerza de adhesión de estallido mayor que o igual a 95 %.

20 En aún otro aspecto adicional de la presente invención, el polímero de etileno se caracteriza por una temperatura de inicio de la pegajosidad en caliente a la que se desarrolla resistencia a la pegajosidad en caliente de 1 N/25 mm de fuerza menor que o igual a 110 °C. En otro aspecto, la temperatura de inicio de la pegajosidad en caliente a la que se desarrolla resistencia a la pegajosidad en caliente de 1 N/25 mm de fuerza es menor que o igual a 120 °C.

25 En aún otro aspecto adicional de la presente invención, el polímero de etileno se caracteriza por una resistencia de sello última mayor que o igual a 612,94 N/m (3,5 lbf/in).

Estos resultados ilustran la síntesis de resinas con catalizadores de metaloceno que, aunque diferentes en sus arquitecturas moleculares en comparación con HD-LDPE, pueden concordar estrechamente con las características de rendimiento de resinas de HP-LDPE convencionales en aplicaciones de revestimiento por extrusión.

Definiciones

30 Para definir más claramente los términos usados en el presente documento, se proporcionan las siguientes definiciones. Hasta el punto que cualquier definición o uso proporcionado por cualquier documento incorporado en el presente documento por referencia entre en conflicto con la definición o el uso proporcionados en el presente documento, la definición o uso proporcionado en el presente documento prevalece.

35 El término "polímero" se usa en el presente documento para hacer referencia a homopolímeros que comprenden etileno y copolímeros de etileno y otro comonomero olefínico. De esta manera, el término "un polímero de etileno" se usa en el presente documento para hacer referencia tanto a homopolímeros de etileno y copolímeros de etileno y un comonomero olefínico. Polímero también se usa en el presente documento para hacer referencia a homopolímeros y copolímeros de cualquier otro monómero polimerizable descrito en el presente documento.

40 El término "cocatalizador" se usa generalmente en el presente documento para hacer referencia a los compuestos de organoaluminio que pueden constituir un componente de la composición catalizadora, pero también se refiere a los componentes opcionales de la composición catalizadora, que incluyen, pero no se limitan a, aluminóxanos, compuestos de organoboro, compuestos de organocinc, o compuestos iónicos ionizantes, descritos en el presente documento. El término cocatalizador puede usarse independientemente de la función real del compuesto o cualquier mecanismo químico por el que puede funcionar el compuesto. En un aspecto, el término cocatalizador se usa para
45 distinguir ese componente de la composición catalizadora del primer y segundo compuestos de metaloceno.

El término mezcla "precontactada" se usa en el presente documento para describir una primera mezcla de componentes catalizadores que se ponen en contacto durante un primer periodo de tiempo antes de que se use la primera mezcla para formar una mezcla "postcontactada" o segunda de componentes catalizadores que se ponen en contacto durante un segundo periodo de tiempo. Típicamente, la mezcla precontactada describe una mezcla de compuesto de metaloceno (primero, segundo o ambos), un monómero de olefina y un compuesto de organoaluminio, antes de que esta mezcla se ponga en contacto con el óxido sólido tratado químicamente y
50 opcionalmente compuesto de organoaluminio adicional. De esta manera, "precontactados" describe componentes que se usan para contactar unos con otros, pero antes de poner en contacto los componentes en la segunda mezcla, postcontactada. Por consiguiente, esta descripción puede distinguir ocasionalmente un componente usado
55 para preparar la mezcla precontactada y ese componente después de que se haya preparado la mezcla. Por

ejemplo, según esta descripción, es posible que el compuesto de organoaluminio precontactado, una vez que se pone en contacto con el metaloceno y el monómero de olefina, haya reaccionado para formar al menos un compuesto químico, formulación o estructura diferente del compuesto de organoaluminio usado para preparar la mezcla precontactada. En este caso, el compuesto de organoaluminio o componente precontactado se describe como que comprende un compuesto de organoaluminio que se usó para preparar la mezcla precontactada.

De manera similar, el término mezcla “postcontactada” se usa en el presente documento para describir una segunda mezcla de componentes catalizadores que se ponen en contacto durante un segundo periodo de tiempo y un constituyente de la cual es la mezcla “precontactada” o primera de componentes catalíticos que fueron puestos en contacto durante un primer periodo de tiempo. Típicamente, el término mezcla “postcontactada” se usa en el presente documento para describir la mezcla de primer compuesto de metaloceno, el segundo compuesto de metaloceno, el monómero de olefina, el compuesto de organoaluminio y el óxido sólido tratado químicamente, formada a partir de poner en contacto la mezcla precontactada de una porción de estos componentes con cualesquiera componentes adicionales añadidos para constituir la mezcla postcontactada. De manera general, el componente adicional añadido para constituir la mezcla postcontactada es el óxido sólido tratado químicamente y opcionalmente puede incluir un compuesto de organoaluminio igual o diferente al compuesto de organoaluminio usado para preparar la mezcla precontactada, como se describe en el presente documento. Por consiguiente, esta descripción también puede distinguir ocasionalmente entre un componente usado para preparar la mezcla postcontactada y ese componente después de que se ha preparado la mezcla.

El término metaloceno describe un compuesto que comprende dos ligandos de tipo η^5 -cicloalcadienilo en la molécula. De esta manera, los metalocenos de la presente invención son compuestos de bis(ligando de tipo η^5 -ciclopentadienilo), en los que las porciones η^5 -cicloalcadienilo incluyen ligandos ciclopentadienilo, ligandos indenilo, ligandos fluorenilo y similares, incluyendo derivados o análogos parcialmente saturados o sustituidos de cualquiera de estos. Los posibles sustituyentes en estos ligandos incluyen hidrógeno, por lo tanto la descripción “derivados sustituidos de los mismos” en la presente invención comprende ligandos parcialmente saturados tales como tetrahidroindenilo, tetrahidrofluorenilo, octahidrofluorenilo, indenilo parcialmente saturado, fluorenilo parcialmente saturado, indenilo parcialmente saturado sustituido, fluorenilo parcialmente saturado sustituido y similares. En algunos contextos, el metaloceno se denomina simplemente “catalizador”, de la misma manera en mucho que el término “cocatalizador” se usa en el presente documento para hacer referencia al compuesto de organoaluminio.

Las frases “composición catalizadora”, “mezcla catalizadora” y similares no dependen del producto real de la reacción de los componentes de las mezclas, la naturaleza del sitio catalítico activo o el destino del cocatalizador de aluminio, el primer compuesto de metaloceno, el segundo compuesto de metaloceno, cualquier monómero de olefina usado para preparar una mezcla precontactada o el óxido sólido tratado químicamente después de combinar estos componentes. Por lo tanto, las frases composición catalizadora, mezcla catalizadora y similares pueden incluir tanto composiciones heterogéneas como composiciones homogéneas.

El término “hidrocarbilo” se usa para especificar un grupo radical hidrocarburo que incluye, pero no se limita a, arilo, alquilo, cicloalquilo, alquenilo, cicloalquenilo, cicloalcadienilo, alquínilo, aralquilo, aralquenilo, aralquínilo y similares e incluye todos los derivados sustituidos, no sustituidos, ramificados, lineales, sustituidos con heteroátomos, de los mismos.

Las frases óxido sólido tratado químicamente, activador-soporte de óxido sólido, activador-soporte ácido, activador-soporte, compuesto de óxido sólido tratado, o simplemente activador y similares, se usan en el presente documento para indicar un óxido inorgánico, sólido, de porosidad relativamente alta, que exhibe un comportamiento ácido de Lewis o ácido de Brønsted y que se ha tratado con un componente aceptor de electrones, típicamente un anión y que se calcina. El componente aceptor de electrones es típicamente un compuesto fuente de aniones aceptores de electrones. De esta manera, el compuesto de óxido sólido tratado químicamente comprende el producto de contacto calcinado de al menos un compuesto de óxido sólido con al menos un compuesto fuente de aniones aceptores de electrones. Típicamente, el óxido sólido tratado químicamente comprende al menos un compuesto de óxido sólido ácido, ionizante. Los términos soporte o activador-soporte no se usan para implicar que estos componentes son inertes y este componente no debe ser interpretado como componente inerte de la composición catalizadora.

La frase temperaturas de inicio de pegajosidad en caliente se define en el presente documento como la temperatura a la que se desarrolla resistencia de 1 N/25 mm.

A menos que se especifique otra cosa, o a menos que el contexto requiera otra cosa, ciertas abreviaturas que se usan en el presente documento incluyen, pero no se limitan a: Ind, indenilo; Flu, fluorenilo; Cp, ciclopentadienilo; C2, etileno; C6, 1-hexeno; iC4, isobutano; FSA, sílice-alúmina fluorada; CTSO, óxido sólido tratado químicamente.

Todas las publicaciones y patentes mencionadas en el presente documento se incorporan en el presente documento con el fin de describir y desvelar, por ejemplo, las construcciones y metodologías que se describen en las publicaciones, que podrían usarse en relación con la presente invención descrita en el presente documento. Las publicaciones analizadas anteriormente y en todo el texto se proporcionan únicamente por su descripción antes de la fecha de presentación de la presente solicitud. Nada en el presente documento es para interpretarse como una admisión de que los inventores no están autorizados a anteceder tal descripción en virtud de invención anterior.

Para cualquier compuesto particular desvelado en el presente documento, cualquier estructura general presentada también abarca todos los isómeros conformacionales, regioisómeros y estereoisómeros que puedan surgir de un conjunto particular de sustituyentes. La estructura general también abarca todos los enantiómeros, diastereómeros y otros isómeros ópticos ya sea en formas enantioméricas o racémicas, así como mezclas de estereoisómeros, según requiera el contexto.

La presente invención se ilustra además por los siguientes ejemplos, que no son para ser interpretados de ninguna manera como limitaciones impuestas sobre el ámbito de los mismos. Por el contrario, ha de entenderse claramente que puede recurrirse a diversos otros aspectos, realizaciones, modificaciones y equivalentes de los mismos que, después de leer la descripción del presente documento, pueden sugerirse a un experto habitual en la materia sin apartarse del ámbito de las reivindicaciones adjuntas.

En los siguientes ejemplos, a menos que se especifique otra cosa, las síntesis y preparaciones descritas en los mismos se llevaron a cabo en una atmósfera inerte tal como nitrógeno y/o argón. Los disolventes se compraron en fuentes comerciales y se secaron típicamente antes de su uso. A menos que se especifique otra cosa, los reactivos se obtuvieron a partir de fuentes comerciales.

PROCEDIMIENTOS DE ENSAYO GENERALES

Índice de fusión y densidad

El índice de fusión (MI) se midió según ASTM D-1238, Condición F (190 °C, 2,16 kg). La densidad se midió usando columnas de gradiente de densidad de acuerdo con ASTM D-1505.

Caracterización reológica de la fusión

Se moldearon por compresión muestras de gránulos a 182 °C durante un total de tres minutos. Las muestras se dejaron fundir a una presión relativamente baja durante un minuto y después se sometieron a una alta presión de moldeo durante dos minutos adicionales. Después las muestras moldeadas se enfriaron en una prensa fría (temperatura ambiente). Se recortaron discos de 2 mm x 25,4 mm de diámetro de los bloques moldeados para caracterización reológica.

Se realizaron medidas de cizallamiento oscilatorio con deformación pequeña (10 %) en un reómetro ARES de Rheometrics Scientific, Inc. usando geometría de placas paralelas a una temperatura de 190 °C. La cámara de ensayo del reómetro se cubrió con nitrógeno a fin de minimizar la degradación del polímero. El reómetro se precalentó a la temperatura de ensayo del estudio. Tras la carga de la muestra y después del equilibrado térmico de la estufa, los especímenes se aplastaron entre las placas a un grosor de 1,6 mm y el exceso se recortó. Transcurrió un total de 8,0 minutos entre el momento en que la muestra fue insertada entre las placas y el momento en que se inició el barrido de frecuencias (0,03-100 rad/s). Después los datos de viscosidad compleja (η^*) frente a frecuencia (ω) se ajustaron a una curva usando el modelo empírico de Carreau-Yasuda (CY) de tres parámetros modificado para obtener los parámetros CY, a saber, viscosidad a cizallamiento cero - η_0 , tiempo de relajación característico - τ_η y parámetro de anchura a . Pueden encontrarse detalles del significado e interpretación de estos tres parámetros en C. A. Hieber y H. H. Chiang, Rheol. Acta, 28, 321 (1989) y C. A. Hieber y H. H. Chiang, Polym. Eng. Sci., 32, 931 (1992), ambos de los cuales se incorporan por referencia en el presente documento en sus totalidades. Las energías de activación de flujo (E_a) se determinaron para algunas resinas realizando superposición tiempo-temperatura de datos de frecuencia dinámica obtenidos a 150 °C, 190 °C y 230 °C.

Peso molecular absoluto determinado por dispersión de luz

Se determinaron datos de peso molecular usando SEC-MALS, que combina los procedimientos de cromatografía por exclusión de tamaños (SEC) con detección multiangular de dispersión de luz (MALS). Se unió un fotómetro de dispersión de luz de 18 ángulos DAWN EOS (Wyatt Technology, Santa Barbara, CA) a un sistema SEC PL-210 (Polymer Labs, UK) o un sistema Waters 150 CV plus (Milford, MA) mediante una línea de transferencia caliente, controlada térmicamente a la misma temperatura que las columnas SEC y su detector de índice refractivo diferencial (DRI) (145 °C). A un ajuste de caudal de 0,7 ml/min, la fase móvil, 1,2,4-triclorobenceno (TCB), se eluyó a través de tres columnas 20 μ m Mixed A-LS, 7,5 mm x 300 mm (Polymer Labs). Se prepararon soluciones de polietileno (PE) con concentraciones de ~1,2 mg/mL, dependiendo de las muestras, a 150 °C durante 4 h antes de ser transferidas a los viales de inyección SEC asentados en un carrusel calentado a 145 °C. Para polímeros de peso molecular más alto, fueron necesarios tiempos de calentamiento más largos a fin de obtener soluciones homogéneas verdaderas. Además de adquirir un cromatograma de concentraciones, también se adquirieron diecisiete cromatogramas de dispersión de luz a diferentes ángulos para cada inyección usando el programa informático Astra® de Wyatt. En cada rebanada cromatográfica, se obtuvieron tanto el peso molecular absoluto (M) como la raíz cuadrada media del radio de giro (R_g) a partir de un corte y pendiente del gráfico Debye, respectivamente. Se detallan procedimientos para este procedimiento en Wyatt, P. J., Anal. Chim. Acta, 272, 1 (1993), que se incorpora por la presente por referencia en el presente documento en su totalidad. El control de PE lineal empleado fue una muestra de polietileno de MWD ancha de alta densidad (Chevron Phillips Chemical Co.). El peso molecular medio ponderal (M_w), peso molecular medio numérico (M_n), peso molecular medio z (M_z) y distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) fueron computados a partir de este dato y se presentan en diversas Tablas.

Se usó la estrategia de Zimm-Stockmayer para determinar la cantidad de LCB en polímeros de etileno. Dado que SEC-MALS mide M y R_g en cada rebanada de un cromatograma simultáneamente, los índices de ramificación, g_M , en función de M pudieron ser determinados en cada rodaja directamente determinando la relación del R_g cuadrado medio de moléculas ramificadas al de lineales, al mismo M , como se muestra en la ecuación 1:

$$g_M = \frac{\langle R_g \rangle_{br}^2}{\langle R_g \rangle_{lin}^2} \quad (1)$$

5

donde los subíndices *br* y *lin* representan polímeros ramificados y lineales, respectivamente.

A un g_M dado, el número promediado ponderal de LCB por molécula (B_{3w}) se computó usando la ecuación de Zimm-Stockmayer, mostrada en la ecuación 2, donde se asumió que las ramas eran trifuncionales, o con forma de Y.

$$g_M = \frac{6}{B_{3w}} \left\{ \frac{1}{2} \left(\frac{2 + B_{3w}}{B_{3w}} \right)^{1/2} \ln \left[\frac{(2 + B_{3w})^{1/2} + (B_{3w})^{1/2}}{(2 + B_{3w})^{1/2} - (B_{3w})^{1/2}} \right] - 1 \right\} \quad (2)$$

10 La frecuencia LCB (LCB_{Mi}), el número de LCB por 1.000 °C, de la rebanada $i^{ésima}$ se computó después sencillamente usando la ecuación 3:

$$LCB_{Mi} = 1\,000 \cdot 14 \cdot B_{3w} / M_i \quad (3)$$

donde M_i es el MW de la rebanada $i^{ésima}$. La distribución de LCB a través de la distribución de pesos moleculares (MWD), (LCBD) se estableció de esta manera para un polímero completo.

15 Para un copolímero, sin embargo, la contribución de comonómero al radio RMS de giro (R_g) se corrigió primero antes de aplicar las ecuaciones 1, 2, 3 para la determinación de LCB en el copolímero.

Con una distribución SCB conocida a través de la MWD para el copolímero, $\left(\frac{d(SCB)}{d(MW)} \right)$, se obtuvo de esta manera el factor de corrección SCB a través de la MWD entera del copolímero, usando la ecuación 4:

$$\frac{d(\Delta g_M)}{d(MW)} = \frac{d(SCB)}{d(MW)} \cdot \frac{d(\Delta g_M)}{d(SCB)} \quad (4)$$

20 Los perfiles y los niveles de LCB se determinaron haciendo dos suposiciones para corregir el contenido de SCB, a saber, que: 1) se supuso que el perfil de SCB era plano a través de la MWD; y 2) se supuso que el contenido de SCB para todas las resinas era el mismo e igual a 10,9 SCB/1.000 carbonos.

Evaluaciones del revestimiento por extrusión

25 Se realizaron evaluaciones del revestimiento por extrusión para las resinas de la presente invención en una línea de revestimiento por extrusión GPC (Guardian Packaging Corporation) de escala comercial. Esta línea se usó en una configuración de monocapa y se equipó con un husillo flite único de 11,43 cm (4,5 pulgadas), extrusor 24:1 L/D, bloque de alimentación de geometría variable Cloeren y una boquilla marcada internamente Cloeren EBR IV de 101,6 cm (40 pulgadas). Se usó una anchura de boquilla de 81,28 cm (32 pulgadas) para el estudio entero. Las zonas de medida del extrusor, tuberías, bloque de alimentación y boquilla se ajustaron a 321,11 °C (610 °F) y la velocidad de producción se fijó en 90,72 kg/hora (200 lb/hora). La distancia de extracción desde la boquilla al rodillo de presión se fijó en 20,32 cm (8 pulgadas). El rodillo de enfriamiento fue de acabado mate y controlado a 18,33 °C (65 °F). La velocidad de línea fue aumentada incrementalmente de 91,44 metros/min a 152,40 metros/min a 213,36 metros/min a 274,32 metros/min (300 pies/min a 500 pies/min a 700 pies/min a 900 pies/min) y después finalmente hasta 548,64 metros/min (1.800 pies/min), a fin de medir el rendimiento de estrechamiento a un intervalo de velocidades de línea y determinar si y cuándo, se encontró un borde rasgado. La resina fue revestida sobre un sustrato de papel kraft natural 35, que se pretrató usando un tratador de corona Pillar. También se colocaron "láminas deslizantes" de PET entre el extrudido y el papel, mientras estaba en condiciones estacionarias, a fin de producir muestras donde el extrudido podría retirarse limpiamente del sustrato para ensayo del peso de revestimiento y turbidez.

40 *Medidas del desgarro de Elmendorf e Impacto de Spencer*

El desgarro de Elmendorf se midió de acuerdo con ASTM D-1922 usando un medidor de desgarro de Elmendorf Thwing-Albert. El impacto de Spencer se mide por ASTM-D3420, Resistencia al Impacto de Péndulo de Película

Plástica - Procedimiento B. Tanto los ensayos del desgarro de Elmendorf como del impacto de Spencer se realizaron en la estructura entera (esto es, el polímero recubierto sobre papel), sin embargo los resultados se informaron en gramos por libra por resma de recubrimiento de polímero solamente, para contar para la variabilidad en el grosor del sustrato de papel.

5 Pegajosidad en caliente y ensayo de sellado por calor

El ensayo de la pegajosidad en caliente se midió de acuerdo con ASTM F-1921 usando un J&B Hot Tack tester. El ensayo del sellado por calor se midió de acuerdo con ASTM F-88 usando un Theller Heat Sealer y un tensiómetro Instron. El ensayo de la pegajosidad en caliente se llevó a cabo usando un tiempo de residencia de 0,5 segundos, tiempo de enfriamiento de 0,5 segundos, una presión de sellado de 0,5 N/mm² y una velocidad de pelado de 200 mm/s. El ensayo de sellado por calor se llevó a cabo usando un tiempo de residencia de 0,5 segundos, 206,84 kPa (30 psi) de presión de sellado y una velocidad de cruceta de 50,8 cm/min (20 pulgadas/min).

Fuerza de adhesión de estallido

El procedimiento de ensayo de la fuerza de adhesión de estallido determina la fuerza de unión de un revestimiento plástico a un sustrato de papel.

15 Para los fines de la presente invención, se usa la siguiente terminología:

Fuerza adhesiva - Presión de aire requerida para romper el espécimen con el lado del revestimiento (impermeable) retirado de la presurización.

Fuerza de estallido última - La presión de estallido requerida para romper la muestra con el lado impermeable hacia la presurización.

20 Fuerza de unión - La fuerza adhesiva expresada en tanto por ciento de fuerza de estallido última.

Adhesión pobre - La película se separa fácilmente del papel, forma una única burbuja y puede o no romperse.

Adhesión moderada - La película se separa del papel en múltiples puntos formando muchas burbujas pequeñas.

Adhesión buena - Se forman numerosas burbujas muy pequeñas y la presión se acumula significativamente hasta la ruptura. En este caso, la película permanece anclada al papel en numerosas ubicaciones.

25 Adhesión excelente - No hay separación observable entre la película y el sustrato. La presión se acumula hasta la ruptura. En este caso la fuerza adhesiva es igual a la fuerza de estallido última.

El procedimiento de ensayo usa un aparato (Southwick Perkins Bond Tester) fabricado por Southwick Perkins que está equipado con un contenedor de muestras para sujetar con abrazaderas y sellar los especímenes de ensayo. Se aplica aire a presión desde un lado de un espécimen revestido con papel y se registran tanto la presión de estallido como el patrón de estallido visual.

Del papel revestido por extrusión de una anchura aproximada de 76,20 centímetros (30 pulgadas), se cortan tiras de 10,16 cm (cuatro pulgadas) en la dirección transversal a través de toda la lámina para cada dirección de ensayo. La dirección de ensayo se refiere al lado del revestimiento o de papel que se enfrenta a la fuente de presión. Se ensayan cinco áreas espaciadas igualmente a través de la tira.

35 Los especímenes de ensayo se acondicionan a 73,4 ± 3,6° y 50 ± 5 % de humedad relativa durante no menos que 16 horas antes del ensayo.

El procedimiento fue como sigue:

1. La presión de línea en el medidor se ajustó a 413,68 kPa (60 psi) en el calibrador a mano izquierda.

40 2. La mano seguidora en el calibrador del lado derecho se ajustó a cero. El espécimen se insertó en el dispositivo de sujeción de abrazaderas y se aseguró con las tiras magnéticas, después se sujetó en su lugar. (La presión aumentó automáticamente hasta que el espécimen se rompió). La presión de estallido indicada por la mano seguidora se anotó y registró.

3. Se ensayaron cinco áreas con la superficie del plástico retirada de la alta presión (plástico cara arriba) y hacia la alta presión (plástico cara abajo).

45 4. Los datos obtenidos con las muestras que tenían sus superficies revestidas con plástico arriba fueron registrados como fuerza adhesiva y abajo se registraron como fuerza de estallido última. Se grabaron observaciones visuales de la calidad de fuerza de unión.

Los datos se introdujeron en el Sistema de Gestión de Información de Laboratorio (LIMS) y se calculó el Tanto por ciento de Fuerza de Unión de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\% \text{ de Fuerza de Unión} = \frac{\text{Fuerza Adhesiva, psi}}{\text{Fuerza de estallido última, psi}} \times 100$$

50

Ejemplo 1

Fuentes generales y propiedades de los materiales de óxido sólido usados para preparar los óxidos sólidos tratados químicamente

- 5 Se obtuvo alúmina como KetjenTM grado B de Akzo Nobel, que tenía un volumen de poro de 1,78 cc/g y un área de superficie de 340 m²/g o KetjenTM L alúmina al 95-98 % y sílice al 2-5 % que tenía un volumen de poro de 2,00 cc/g y área de superficie de 380 m²/g, 1,6 cc/g y un área de superficie de 300 m²/g. Se obtuvo sílice-alúmina como MS13-110 de W. R. Grace que tenía 13 % en peso de alúmina y un 87 % en peso de sílice y que tenía un volumen de poro de 1,2 cc/g y un área de superficie de 350 m²/g.

Ejemplo 2

- 10 *Preparación de un activador-soporte de alúmina clorado*

- Se calcinaron diez ml de alúmina KetjenTM Grado B en aire durante tres horas a 600 °C. Después de esta etapa de calcinación, la temperatura del horno se disminuyó a 400 °C y se inició una corriente de nitrógeno sobre el lecho de alúmina, después de lo cual se inyectó 1,0 ml de tetracloruro de carbono en la corriente de nitrógeno y se evaporó corriente arriba del lecho de alúmina. Este CCl₄ en fase gaseosa se llevó al lecho y reaccionó ahí con la alúmina para clorurar la superficie. Este procedimiento proporcionó el equivalente a 15,5 mmoles de ión cloruro por gramo de alúmina deshidratada. Después de este tratamiento de cloruración, la alúmina resultante fue de color blanco. Este activador soporte se usó de la misma manera que la alúmina sulfatada.
- 15

Ejemplo 3

Preparación de un activador-soporte de sílice-alúmina fluorado

- 20 La sílice-alúmina usada para preparar el activador-soporte ácido de sílice-alúmina fluorada en este Ejemplo se obtuvo de W. R. Grace como Grado MS13-110, que contenía un 13 % de alúmina, que tenía un volumen de poro de 1,2 cc/g y un área de superficie de 400 m²/g. Este material se fluoró por impregnación a humedad incipiente con una solución que contenía bifluoruro de amonio en una cantidad suficiente para ser igual a un 10 % en peso del peso de la sílice-alúmina. Este material impregnado se secó después en una estufa de vacío durante 8 horas a 100 °C. Las muestras de sílice-alúmina fluoradas de esta manera se calcinaron después como sigue. Se colocaron 10 g de la alúmina en un tubo de cuarzo de 4,44 cm (1,75 pulgadas) dotado de un disco de cuarzo sinterizado en el fondo. Mientras la sílice era soportada en el disco, se sopló aire seco a través del disco a la velocidad lineal de 0,045 a 0,050 metros cúbicos estándar (1,6 a 1,8 pies cúbicos estándar) por hora. Se usó un horno eléctrico alrededor del tubo de cuarzo para aumentar la temperatura del tubo a la velocidad de 400 °C por hora hasta una temperatura final de 510 °C (950°F). A esta temperatura, la sílice-alúmina se dejó fluidizar durante tres horas en el aire seco. Después, se recogió la sílice-alúmina y se almacenó en nitrógeno seco y se usó sin exposición a la atmósfera.
- 25
- 30

Ejemplo 4

Preparación de alúmina sulfatada

- 35 Se impregnó alúmina KetjenTM L, 652 g, hasta sólo humedad más allá de incipiente con una solución que contenía 137 g de (NH₄)₂SO₄ disuelto en 1300 ml de agua. Después se colocó esta mezcla en una estufa de vacío y se secó durante una noche a 110 °C en una atmósfera de medio vacío y después se calcinó en un horno de mufla a 300 °C durante 3 horas, después a 450 °C durante 3 horas, después de lo cual el soporte activado se cribó a través de una criba de malla 80. Después el soporte se activó en aire a 550 °C durante 6 horas, después de lo cual el óxido sólido tratado químicamente se almacenó en nitrógeno hasta su uso.

- 40 **Ejemplo 5**

Preparaciones generales y específicas de los metalocenos

Procedimientos generales

- Pueden encontrarse procedimientos preparativos generales para formar los primeros compuestos de metaloceno y los segundos compuestos de metaloceno en diversas referencias, que incluyen: Patentes de EE.UU. N.º 4.939.217, 5.191.132, 5.210.352, 5.347.026, 5.399.636, 5.401.817, 5.420.320, 5.436.305, 5.451.649, 5.496.781, 5.498.581, 5.541.272, 5.554.795, 5.563.284, 5.565.592, 5.571.880, 5.594.078, 5.631.203, 5.631.335, 5.654.454, 5.668.230, 5.705.579 y 6.509.427; Köppl, A. Alt, H. G. J. Mol. Catal. A. 2001, 165, 23; Kajigaeshi, S.; Kadowaki, T.; Nishida, A.; Fujisaki, S. The Chemical Society of Japan, 1986, 59, 97; Alt, H. G.; Jung, M.; Kehr, G. J. Organomet. Chem. 1998, 562, 153-181; Alt, H. G.; Jung, M. J. Organomet. Chem. 1998, 568, 87-112; Journal of Organometallic Chemistry, 1996, 522, 39-54; Wailes, P. C.; Coutts, R. S. P.; Weigold, H. en Organometallic Chemistry of Titanium, Zirconium, and Hafnium, Academic; Nueva York 1974; y Cardin, D. J.; Lappert, M. F.; y Raston, C. L.; Chemistry of Organo-
- 45
- 50 zirconium and -Hafnium Compounds; Halstead Press; Nueva York, 1986.

Preparaciones específicas

Todas las manipulaciones que implican reactivos y materiales sensibles al aire se realizaron en atmósfera de nitrógeno usando técnicas de línea Schlenk o de caja seca. El THF se destiló de potasio. El éter dietílico anhidro, cloruro de metileno, pentano y tolueno se obtuvieron de Fisher Scientific Company y se almacenaron sobre alúmina activada. Todos los disolventes fueron desgasificados y almacenados en atmósfera de nitrógeno. El diclorometilfenilsilano, cloruro de circonio(IV) (99,5 %) y n-butil-litio se compraron en Aldrich y se usaron como se recibieron. El N-octilmetildiclorosilano se compró en Gelest y se usó como se recibió. Los productos se analizaron por RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3 , en referencia contra el pico de CHCl_3 residual a 7,24 ppm) o RMN ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , en referencia a 77,00 ppm).

- 5 **Difluoren-9-il(metil)octilsilano.** Se añadió gota a gota BuLi (40 ml, 10 M en hexanos, 400 mmol) a fluoreno (66,4 g, 400 mmol) disuelto en THF (500 ml) a -78°C . La mezcla resultante se calentó hasta temperatura ambiente lentamente y se agitó durante una noche, dando lugar a una disolución roja oscura. Esta disolución se añadió gota a gota a metiloctildiclorosilano (45,4 g, 200 mmol) en THF (50 ml) a temperatura ambiente a lo largo de un periodo de 4 horas. La mezcla resultante se agitó a temperatura ambiente durante una noche, se inactivó con agua y se extrajo con Et_2O (800 ml). Las capas orgánicas se combinaron, se lavaron con agua y después se secaron sobre Na_2SO_4 anhidro. La retirada del disolvente dio un aceite rojizo. El aceite se purificó por cromatografía en columna en gel de sílice con 5-10 % (V/V) de CH_2Cl_2 en heptano. El producto puro (46 g, 47 % de rendimiento) se obtuvo como un sólido amarillo. RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) δ 7,88 (d, J = 7,8 Hz, 4H), 7,22-7,48 (m, 12H), 4,14 (s, 2H), 0,84-1,35 (m, 13H), 0,55-0,65 (m, 2H), 0,22-0,33 (m, 2H), -0,36 (s, 3H); RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) δ 145,10, 145,06, 140,79, 140,75, 126,18, 126,14, 125,55, 125,52, 124,34, 124,25, 120,08 (2C), 39,70, 33,24, 31,80, 28,90, 28,77, 23,14, 22,63, 14,10, 11,63, -7,12.

- 15 **Dicloruro de metiloctilsililbis(η^5 -fluoren-9-il)zirconio(IV).** Se disolvió difluoren-9-il(metil)octilsilano (4,25 g, 8,7 mmol) en 50 ml de Et_2O anhidro y se enfrió hasta -78°C en atmósfera de nitrógeno. Se añadió gota a gota n-BuLi (7 ml, 2,5 M en hexanos, 17,5 mmol) a la solución del ligando. La mezcla resultante se calentó hasta la temperatura ambiente y se agitó durante una noche, dando lugar a una disolución roja oscura. Esta solución se añadió a ZrCl_4 (2,03 g, 8,7 mmol) suspendido en 50 ml de pentano a 0°C a lo largo de aproximadamente 20 min. La mezcla resultante se calentó hasta la temperatura ambiente y se agitó durante una noche, dando lugar a una suspensión púrpura. El sólido se recogió por filtración, se lavó con pentano y se extrajo con 200 ml de CH_2Cl_2 . La retirada del disolvente del extracto de CH_2Cl_2 dio un sólido púrpura (4,8 g, 84,9 % de rendimiento). RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) δ 7,75-7,9 (m, 8H), 7,35 (t, J = 7,6 Hz, 4H), 7,01-7,11 (m, 4H), 2,10-2,20 (m, 2H), 1,97-2,10 (m, 2H), 1,76 (quintete, J = 7,2 Hz, 2H), 1,65 (s, 3H), 1,30-1,58 (m, 8H), 0,92 (t, J = 6,4 Hz, 3H); $^1\text{RMN}^{13}\text{C}$ (75 MHz, CDCl_3) δ 130,59, 130,34, 128,24, 128,13, 127,75, 127,66, 126,02, 125,99, 125,43, 125,36, 124,61 (2C no resueltos), 64,77, 33,65, 31,89, 29,43, 29,19, 22,95, 22,65, 18,26, 14,08, 0,31.

- 25 **Dicloruro de metilfenilsililbis(η^5 -fluoren-9-il)zirconio(IV):** se preparó de la misma manera descrita en el presente documento para el dicloruro de metiloctilsililbis(η^5 -fluoren-9-il)zirconio(IV), pero usando diclorometilfenilsilano como material de partida de silano.

Rac-dicloruro de etan-1,2-diil-bis(η^5 -inden-1-il)zirconio(IV) se preparó según Yang, Q.; Jensen, M.D. Synlett 1996, 2, 147, la totalidad de la cual se incorpora en el presente documento por referencia.

- 30 *Rac*- $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-PhInd})_2\text{ZrCl}_2$, *rac*- $\text{C}_2\text{H}_4(2\text{-MeInd})_2\text{ZrCl}_2$, *rac*- $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$, *rac*- $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-MeInd})_2\text{ZrCl}_2$, *rac*- $\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-nPrCp})_2\text{ZrCl}_2$, $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{Cp})\text{ZrCl}_2$ y $\text{Me}_2\text{SiCp}_2\text{ZrCl}_2$ se compraron en Boulder Scientific y se usaron como se recibieron.

Ejemplo 6

Descripción general de las ejecuciones de polimerización en la Tabla 3

- 45 Todas las ejecuciones de polimerización se realizaron en un reactor de acero inoxidable de 3,785 litros (un galón). Este reactor empleó un agitador accionado por aire con una hélice de tres cuchillas y se ajustó para funcionar a 900 rpm en la duración de una ejecución de polimerización. El reactor también estaba alojado en una camisa de acero con tuberías de suministro que conducen a una unidad intercambiadora de calor que estaba, a su vez, conectada a una tubería de agua de refrigeración y vapor, permitiendo el control de la temperatura.

- 50 Se prepararon típicamente disoluciones patrón de compuestos de metalloceno en concentraciones de 1 mg de metalloceno por 1 ml de tolueno. Son excepciones las disoluciones patrón para las entradas 13 y 14 en la Tabla 3 que se prepararon como disoluciones patrón de 1 mg de metalloceno por 1 ml de TIBA 1M (en hexanos).

- 55 Un procedimiento de polimerización típico es como sigue. El inicio de la secuencia de carga al reactor fue a través de un orificio de carga abierto mientras se purgaba con vapor de isobutano. Se inyectó rápidamente un (1) ml de disolución 1M de TIBA en hexanos, seguido rápidamente de la adición de óxido sólido tratado químicamente en la cantidad mostrada en la Tabla 3, seguido de ambas disoluciones patrón de metalloceno en las cantidades deseadas para conseguir la carga indicada en la Tabla 3. Se cerró el orificio de carga y se añadieron la cantidad de 1-hexeno indicada en la Tabla 3 y 2 litros de isobutano respaldado por nitrógeno a presión. Los contenidos del reactor se

agitaron y se calentaron hasta la temperatura de ejecución deseada y después se introdujo etileno junto con la cantidad deseada de 1-hexeno, si se usa. Una unidad de flujo de masa permitió que la presión escalara rápidamente hasta dentro de 344,74 kPa (50 psi) de la presión de ejecución deseada y se dejó la suave transición del flujo de etileno hasta que se alcanzaron los niveles de presión y temperatura especificados. Estos niveles de presión y temperatura se mantuvieron en la duración de la ejecución. Al finalizar el tiempo de ejecución se detuvo el flujo de etileno y la presión del reactor se rebajó por purga. Cuando la presión y la temperatura estuvieron bajas de forma segura, se abrió el reactor y se recogió el polvo granular del polímero. La actividad se especificó bien como gramos de polímero producido por gramo de óxido sólido tratado químicamente o bien de metal de transición cargado, por hora. Se proporcionan en la Tabla 3 datos experimentales representativos empleando la presente invención para preparar polietileno y copolímeros de etileno-1-hexeno.

Ejemplo 7

Síntesis de resina

Las resinas de polietileno de la presente invención se prepararon usando los sistemas catalíticos basados en metaloceno descritos en el presente documento, ejemplos de los cuales se incluyen en las Tablas 1-3. Las resinas presentadas en las Tablas 1-2 son copolímeros de etileno y comonómero de 1-hexeno que se copolimerizaron en una planta piloto de suspensión-bucle. Se prepararon copolímeros de etileno en un procedimiento de forma de partículas continuo (conocido también como procedimiento en suspensión) poniendo en contacto el catalizador de la presente invención con etileno y comonómero de 1-hexeno. El medio de polimerización y la temperatura de polimerización se seleccionó de esta manera de tal modo que el copolímero se produce en forma de partículas sólidas y se recupera en esa forma. Los detalles generales de la reacción de polimerización son como sigue.

Se usó etileno que se secó sobre alúmina activada como monómero. Se usó isobutano que se había desgasificado por fraccionamiento y secado sobre alúmina activada como el diluyente.

La preparación general de las disoluciones de metaloceno se llevó a cabo como sigue. Las cantidades de metalocenos, disolventes y alquilos mostradas en la Tabla 1 se cargaron, en atmósfera de nitrógeno, a un recipiente de acero y se diluyeron con isobutano para dar un peso total de 18,14 kilogramos (40 libras). Después estas disoluciones catalizadoras se alimentaron al precontactador como se describe más adelante.

El reactor de polimerización fue de tubería en bucle de 15,2 cm de diámetro lleno de líquido que tenía un volumen de 87 o 102 litros (23 o 27 galones). La sílice-alúmina fluorada, la disolución de trietilaluminio al 0,1 % en isobutano, la disolución de metaloceno o disoluciones preparadas como se indicó anteriormente y una porción del diluyente de isobutano total se suministraron todas al reactor a través de un recipiente de precontacto (0,5 o 2,0 litros), donde los tres ingredientes contactaron unos con otros a temperatura ambiente durante 10 a 30 minutos, antes de entrar en la zona de reacción. El precontactador fue un reactor Magnadrive de Autoclave Engineers, agitado, con un volumen de 0,5 o bien 2,0 litros, que suministraba directamente al reactor de bucle. Se añadió el óxido sólido tratado químicamente (CTSO) al precontactador mediante un alimentador de válvula de retención de bola circulante de 0,35 cc usando un pequeño flujo de isobutano, como se indica en el presente documento. La presión del reactor fue 4 MPa (580 psi). La temperatura del reactor fue variada sobre un intervalo, de 65 °C a 110 °C, como se indica en el presente documento. El reactor de polimerización se hizo funcionar para tener un tiempo de residencia de 1,25 horas. En condiciones de estado estacionario el caudal de suministro total de isobutano fue 46 litros por hora, el caudal de suministro de etileno fue 13,6 kg/hora (30 lbs/hora) y el caudal de suministro de 1-hexeno se varió para controlar la densidad del polímero producto. La concentración de etileno en el diluyente fue de 14 a 20 por ciento en moles. Las concentraciones de catalizador son tales que el contenido del sistema CTSO oscila típicamente del 0,001 al 1 por ciento en peso en base al peso de los contenidos del reactor. El polímero fue retirado del reactor a la velocidad de 11,34 kg/hora (25 lbs/hora) y recuperado en una cámara instantánea. Se usó un secador Vulcan para secar el polímero en atmósfera de nitrógeno a una temperatura de 60 °C a 80 °C.

Para impedir la acumulación estática en el reactor, se añadió usualmente una pequeña cantidad (<5 ppm en relación al diluyente) de un agente antiestático comercial vendido como Stadis 450. La pelusa del polímero fue extruida fuera de línea posteriormente en gránulos en un extrusor de doble husillo Weerner & Pfleidder ZSK-40 en ausencia de ningún aditivo de estabilización.

Para los datos presentados en las Tablas 1-2 y los Ejemplos 8-14, se emplearon cuatro sistemas catalizadores independientes. Como se muestra en la Tabla 1, el primer sistema catalizador fue un catalizador de metaloceno único y las resinas a partir de este catalizador se designan con el prefijo "SC" para denotar un catalizador único. Las Tablas 1 y 2 también indican que los siguientes tres catalizadores fueron catalizadores de metaloceno dual, usando diferentes pares de catalizadores de metaloceno que se emplearon combinando los catalizadores en relaciones deseadas en el reactor antes de la polimerización. Las resinas de estos sistemas de metaloceno dual se designan con los prefijos "DC-A", "DC-B" y "DC-C" para denotar sistemas de metaloceno dual y distinguir los tres sistemas. Además, las resinas en sí se marcan numéricamente después para facilidad de identificación, por ejemplo, SC-1, SC-2, DC-A-1, DC-B-1, etcétera. Se usó un HP-LDPE disponible en el mercado, PE4517, de Chevron Phillips Chemical Co. LP, como control para todas las pruebas.

Las descripciones básicas en términos de índice de fusión y densidad para todas las resinas experimentales, junto con la identificación del sistema catalítico se proporcionan en las Tablas 2 y 3. De manera general, las resinas experimentales variaron en densidad de 0,918 a 0,925 g/cm³ y variaron en MI de 4 g/10 min a 26 g/10 min.

Ejemplo 8

5 Resinas de catalizador de metalloceno único

Como se ve en las Figuras 1-4, todas las resinas producidas por catalizador único marcadas como SC-1 a SC-5 exhibieron generalmente presiones de extrusión, cargas de motor y estrechamiento más altos en comparación con el control de HP-LDPE disponible en el mercado, marcado como PE4517 (de Chevron Phillips Chemical Co. LP). De esta manera, de SC-1 a SC-3 fueron similares a PE4517 en MI. Sin embargo, exhibieron casi dos veces la presión de extrusión y una carga de motor un 50 % más alta en comparación con la resina PE4517. El estrechamiento de estas resinas fue más alto a 91,44 metros/min (300 pies/min) de velocidad de línea y exhibieron ruptura antes de alcanzar las velocidades de línea de 274,32 metros/min (900 pies/min). Las resinas SC-4 y SC-5 fueron más altas en MI en comparación con PE4517 y como resultado sus presiones de extrusión y cargas de motor estuvieron más cerca de las del PE4517. Sin embargo, exhibieron un estrechamiento más alto a 91,44 metros/min (300 pies/min). Además, SC-4 también exhibió ruptura antes de alcanzar 274,32 metros/min (900 pies/min), mientras que SC-5 pudo ser estirada a 274,32 metros/min (900 pies/min) de velocidad de línea como puede verse en la Figura 4. A esta velocidad de línea más alta, sin embargo, tuvo casi tres veces el estrechamiento de PE4517.

Aunque los datos representados en la Figura 5 estaban limitados a 274,32 metros/min (900 pies/min), se hizo un intento con todas las resinas para estirar a 548,66 metros/min (1.800 pies/min), que era la capacidad de velocidad de línea máxima de la máquina empleada. Los resultados del estrechamiento a velocidades de líneas intermedias (mostradas gráficamente en la Figura 5) y la velocidad de línea máxima alcanzable con cada resina se tabuló en la Tabla 2. Estos resultados para el grupo de resinas de catalizador único no parecieron mostrar una tendencia consistente. De esta manera, SC-1, SC-2 y SC-3 se rasgaron antes de 274,32 metros/min y SC-4 se rasgó a 533,40 metros/min (1.750 pies/min), mientras que SC-5 se rasgó a 350,52 metros/min (1.150,52 pies/min). Aunque no se pretende estar atado con la teoría, es posible que estos resultados puedan haber sido, en parte, frustrados debido a pequeñas diferencias en los niveles y tamaños de geles, que estaban presentes en grados variantes en todas estas resinas experimentales. Estos geles, que son esencialmente partículas semirrígidas en el fundido, pueden iniciar posiblemente rasgado en los bordes a altas velocidades de líneas según disminuye el grosor de la cortina fundida.

Obsérvese además que ninguna de las resinas experimentales evaluadas tuvo ningún zigzag de borde ("edge-weave") ni resonancia de estiramiento hasta sus respectivas velocidades de líneas máximas. Esta observación se apunta porque las resinas no HP-LDPE sufren típicamente zigzag de borde y resonancia de estiramiento significativos a velocidades de línea más altas. Véase, por ejemplo, E. H. Roberts, P. J. Lucchesi y S. J. Kurtz, "New Process For The Reduction of Draw Resonance in Melt Embossing and Extrusion Coating", SPE ANTEC Conf. Proc., 104 (1985), que se incorpora en el presente documento por referencia en su totalidad.

De esta manera, estos resultados indican que estas resinas de catalizador único particulares no proporcionaron el equilibrio óptimo de características de extrusión y estrechamiento que fueron comparables a la resina PE4517 como se deseaba. En un aspecto, parecieron mostrar una compensación sistemática con resinas de MI bajo que tenían altas presiones de extrusor y cargas de motor con razonable estrechamiento y resinas de MI más alto que tenían presiones y cargas de motor más bajas pero con estrechamiento mucho más alto.

40 Ejemplo 9

Resinas de catalizador de metalloceno dual

Se prepararon resinas usando catalizadores de metalloceno dual, que demuestran, entre otras cosas el ensanchamiento de la distribución de pesos moleculares y la mejora de la respuesta cizallamiento-afinamiento de las resinas resultantes, en comparación con las resinas producidas a partir de los catalizadores de metalloceno único.

En este Ejemplo, se investigaron tres pares diferentes de catalizadores de metalloceno dual de la presente invención, registrados en la Tabla 2. Las propiedades de las resinas resultantes de estos catalizadores de metalloceno dual se ilustran en las Figuras 1-15 y las Tablas 4-6. Las resinas de metalloceno dual, aunque muestran algunas diferencias entre ellas, fueron generalmente mejores en rendimiento global en comparación con las resinas de catalizador único. Por ejemplo, comparar los datos para las resinas de metalloceno dual DC-A-1, DC-B-1 y DC-C-1 con los de las resinas de metalloceno único SC-1, SC-2 y SC-3, que están más cerca en MI unas de otras, ilustra estas diferencias. De manera general, las resinas de catalizador de metalloceno dual exhibieron presiones de cabeza del extrusor más bajas, cargas de motor más bajas, estrechamiento más bajo y mejor reducción, como se ve en las Figuras 1-5, respectivamente.

El rendimiento de las dos resinas del sistema C, a saber, las resinas DC-C-1 y DC-C-2, fue especialmente digno de mención en comparación con la resina HP-LDPE PE4517 de control. La resina DC-C-1, que es nominalmente del mismo MI que PE4517, exhibe características muy comparables, sino mejores, de presión del extrusor y carga de motor y estrechamiento comparables a 91,44 metros/min (300 pies/min) a la PE4517, como se ilustra en las Figuras

1-3. Sin embargo, la resina DC-C-1 no tuvo buena reducción y se rasgó a 182,88 metros/min (600 pies/min) (véase la Tabla 4). La resina DC-C-2, que es más alta en MI (~12 MI) que PE4517, exhibió claramente presión de extrusor más baja, carga de motor más baja y estrechamiento muy comparable tanto a 91,44 metros/min (300 pies/min) como 274,32 metros/min (900 pies/min) de velocidades de línea en comparación con la resina PE4517.

- 5 Es posible que se esperase que un ligero ajuste del MI de la resina DC-C-2 de ~12 MI a ~8-10 MI mejorara el estrechamiento adicionalmente y lo llevara más cerca del de PE4517, con características de presión de extrusor y carga de motor comparables, como sugiere la inspección cuidadosa de las Figuras 1-4 juntas. Se observó que DC-C-2 se rasgó a 304,8 metros/min (1.000 pies/min) de velocidad de línea en comparación con PE4517, que no se rasgó ni siquiera a la velocidad de línea máxima de 548,64 metros/min (1.800 pies/min). Sin embargo, no se
10 esperaba que este rasgo afectara de manera adversa a su aplicabilidad comercial ya que las velocidades de línea de revestimiento por extrusión practicada en el mercado están típicamente en el intervalo de 152,40-274,32 metros/min (500-900 pies/min).

Ejemplo 10

Propiedades de revestimiento por extrusión

- 15 Se ensayaron las propiedades físicas básicas del revestimiento por extrusión para todas estas resinas mostradas en la Tabla 4 y se compararon con las de la resina HP-LDPE de control PE4517. Los resultados de estos ensayos se muestran como sigue. Las resistencias al desgarro de Elmendorf se ilustran en la Figura 6, la resistencia al impacto de Spencer se ilustra en la Figura 7, la adhesión de estallido se ilustra en la Figura 8, la resistencia a la pegajosidad en caliente se ilustra en la Figura 9 y la resistencia de sello última se ilustra en la Figura 10.
- 20 Como se demuestra en la Figura 6, las resinas experimentales preparadas de acuerdo con los ejemplos fueron o bien equivalentes en gran medida o bien mejores en términos de la resistencia al desgarro MD y TD que la resina PE4517. Una comparación de los datos en la Figura 6 con los de la Tabla 2 no parece indicar ninguna dependencia obvia de la propiedad de desgarro de la densidad o el índice de fusión en sí mismo, dentro o entre los diferentes sistemas investigados.
- 25 La resistencia al impacto de Spencer en la Figura 7 muestra de manera similar un rendimiento comparable en gran medida de las resinas experimentales con el de PE4517. La adhesión de estallido en la Figura 8 muestra alguna variabilidad, pero de nuevo sin tendencia aparente con la densidad o bien el índice de fusión.

- Los datos de resistencia a la pegajosidad en caliente para las resinas experimentales se muestran en la Figura 9. Con la posible excepción de la resina SC-1, que fue una de las resinas de densidad más alta (0,934 g/cm³)
30 preparadas de acuerdo con la presente invención, las otras resinas experimentales muestran un comportamiento de resistencia a la pegajosidad en caliente que parece ser comparable en gran medida al de PE4517. Los puntos de datos para PE4517, DC-C-1 y DC-C-2 están conectados por líneas para comparación más fácil y muestran que la temperatura de inicio de la pegajosidad en caliente, definidas como la temperatura a la que se desarrolla una resistencia de 1N/25 mm, parece ser incluso ligeramente más baja para DC-C-1 y DC-C-2 que para PE4517. Los
35 datos de resistencia de sello última en la Figura 10 ilustran que en líneas generales las resinas experimentales exhiben temperaturas de inicio del sellado y fuerzas de sellado comparables a las de PE4517. Una comparación más estrecha de PE4517, DC-C-1 y DC-C-2 demuestra además que aunque la resistencia de sello última para PE4517 parece estabilizarse a alrededor de 560,40 N/m (3,2 lbf/pulg), aquellas para DC-C-1 y DC-C-2 exhiben generalmente fuerzas estabilizadas más altas de alrededor de 700,50-788,07 N/m (4-4,5 lbf/pulg).

Ejemplo 11

Peso molecular y características reológicas

- Se presentan en la Tabla 5 datos de peso molecular absoluto a partir de SEC-MALS, que muestran el peso molecular medio ponderal (M_w), peso molecular medio numérico (M_n), peso molecular medio z (M_z) y distribución de pesos moleculares (M_w/M_n). Las características reológicas de las resinas de la presente invención, expresadas en
45 términos de los parámetros del modelo empírico de Carreau-Yasuday se presentan en la Tabla 6. Se determinó que todas las resinas experimentales mostradas en las Tablas 2 y 3 y la resina HP-LDPE de control PE4517 contenían grados variantes de ramificación de cadena larga a partir de los datos SEC-MALS.

- A fin de mantener la claridad visual, el peso molecular SEC-MALS y los datos de ramificación de cadena larga para sólo una resina representativa de cada sistema catalítico, a saber, A, B o C, junto con la resina PE4517, se muestran
50 en las Figuras 11a y 11b, respectivamente. Como se ilustra en la Figura 11a, PE4517 tuvo la mayor polidispersidad en comparación con las resinas A, B o C de la presente invención, como se ve por la significativa "joroba" en el extremo de alto peso molecular. Todas las resinas experimentales fueron generalmente mucho más estrechas en polidispersidad, pero también exhibieron todas una "joroba" de alto peso molecular. Como se ilustran en la Figura 11b, la resina PE4517 fue considerablemente más alta en el grado de nivel de ramificación de cadena larga a través del intervalo de peso moleculares en comparación con todas las resinas de la presente invención. Los datos de LCB en la Figura 11b no fueron discernibles por debajo de $M_w < 1E5$ g/mol por la configuración de SEC-MALS usada en la presente invención debido a los límites de resolución. De esta manera, aunque la LCB en todos los polímeros está
55

presente probablemente a M_w más bajo, sólo puede observarse el extremo de M_w alto del espectro. También se presenta un estándar de PE lineal en la Figura 11b, cuyo nivel de LCB se determinó que era esencialmente cero como se esperaba.

- Los resultados de las Figuras 11a y 11b demostraron que en comparación con la resina PE4517, las resinas experimentales generalmente: 1) son más estrechas en polidispersidad; 2) carecen del extremo muy alto del M_w ; y 3) contiene sólo un tercio a un cuarto del nivel de LCB.

Un apoyo adicional a la presencia de ramificación de cadena larga en estos polímeros viene de las elevadas energías de activación de flujo, E_a , mostradas para resinas representativas en la Tabla 6. Las resinas de PE lineal muestran generalmente energías de activación de flujo en el intervalo de 28-33 kJ/mol. Véase: P. Wood-Adams and S. Costeux "Thermorheological Behavior of Polyethylene: Effects of Microstructure and Long Chain Branching", *Macromol.* 34, 6281-6290 (2001), que se incorpora en el presente documento por referencia en su totalidad. Los valores de E_a próximos a 40 kJ/mol mostrados por las resinas seleccionadas en la Tabla 6 indican la presencia de ramificación de cadena larga. Adicionalmente, la PE4517 muestra un E_a bastante elevada ~54 kJ/mol, coherente con la bibliografía (P. Wood-Adams and S. Costeux, "Thermorheological Behavior of Polyethylene: Effects of Microstructure and Long Chain Branching", *Macromol.* 34, 6281-6290 (2001)). Sin embargo, aunque valores elevados de E_a por encima de ~33 kJ/mol se han asociado en consecuencia con la presencia de ramificación de cadena larga, al contrario que un polímero completamente lineal, las conexiones entre un determinado valor de E_a y el tipo o grado de ramificación de cadena larga aún no se han establecido de manera clara.

Las resinas experimentales también se caracterizaron usando Resonancia Magnética Nuclear (RMN). Estos resultados parecen mostrar únicamente ramificaciones de tipo "Y", también denominadas en la bibliografía como ramificación de tipo estrella de 3 brazos. Por el contrario, se cree que HP- LDPE tiene una arquitectura de ramificación de cadena larga más compleja, multirramificada aleatoriamente o ramificación sobre ramificación "tipo árbol", como resultado del procedimiento de polimerización de radicales libres a alta presión. Véanse: T. C. B. Mcleish, "Towards a Molecular Rheology of LOPE", *Xth Int. Cong. Rheol.*, Sydney, Vol. 2, 115 (1988); F. Beer, G. Capaccio y L. J. Rose, "High Molecular Weight Tail and Long-Chain Branching in Low-Density Polyethylenes", *J. Appl. Polym. Sci.*, 80, 2815-2822 (2001); y N.J. Inkson, T. C. B. Mcleish, O. G. Harlen y D. J. Groves, "Predicting low density polyethylene melt rheology in elongational and shear flows with "pom-pom" constitutive equations", *J. Rheol.*, 43(4), 873 (1999); cada uno de los cuales se incorpora en el presente documento por referencia en su totalidad. Por lo tanto, las diferencias entre las diversas resinas producidas de acuerdo con la presente invención y las razones para sus diferencias de rendimiento observadas, se cree que se deben en gran parte a diferencias en la M_w , la distribución de pesos moleculares (MWD) y los niveles de ramificación de cadena larga, más que al tipo de arquitectura de ramificación de cadena larga.

Se ha mostrado que las especificaciones de la arquitectura de la ramificación de cadena larga, que aún no se entienden bien o se caracterizan bien, afectan a la viscosidad de cizallamiento y la respuesta de viscosidad elongación al de los polietilenos. Véase: J. Janzen y R.H. Colby, "Diagnosing long-chain branching in polyethylenes", *J. Mol. Struct.*, 485-486, 569-584 (1999); Y. G. Larson, "Combinatorial Rheology of Branched Polymer Melts", *Macromol.*, 34, 4556-4571 (2001); y D. J. Lohse y col., "Well-Defined, Model Long Chain Branched Polyethylene. 2. Melt Rheological Behavior", *Macromol.* 35, 3066-3075 (2002); cada una de las cuales se incorpora en el presente documento por referencia en sus totalidades.

40 Ejemplo 12

Carga de motor y presión de cabeza del extrusor

Debido a que el flujo en el extrusor es en gran medida un flujo de cizallamiento, es razonable esperar que las características de la carga de motor y presión de cabeza del extrusor sean funciones de la viscosidad de cizallamiento. Se estimó que la velocidad de cizallamiento media en el extrusor fue 100 l/s. Por lo tanto, se examinó la caída de la carga de motor y la presión del extrusor en función de la viscosidad de cizallamiento medida a 100 l/s de velocidad de cizallamiento, los resultados de lo cual se muestran en las Figuras 12a y 12b, respectivamente. Hay una correlación razonablemente buena tanto de carga de motor como de presión de extrusor con la viscosidad de cizallamiento. La viscosidad de cizallamiento a 100 l/s estaba basada en los datos de reología a 190 °C, mientras que el revestimiento por extrusión se realizó a temperaturas mucho más altas, con temperaturas de fusión cercanas a 320 °C. Por lo tanto se advierte que la carga de motor y presiones de extrusor reales se correlacionan muy bien con la viscosidad a 190 °C, como es evidente a partir de las Figuras 12a-13b. Sin embargo, a pesar de estas diferencias de temperatura, se cree que las correlaciones en la Figura 12 podrían ser consecuencia del hecho de que las energías de activación de flujo para las resinas de las Figuras 12a-13b preparadas de acuerdo con la presente invención fueron similares en gran medida, variando de 38 a 41 kJ/mol en comparación con 54 kJ/mol para PE4517. Como resultado, se podría esperar que el cambio relativo en viscosidad con una temperatura de 190°C a 320°C para todas las resinas experimentales fueran aproximadamente el mismo y por lo tanto los datos de viscosidad en la Figura 12 a 320 °C serían más bajos en el mismo grado para cada resina. Un informe reciente sugirió que puede ser posible predecir ciertos comportamientos de procesamiento del revestimiento por extrusión en condiciones de producción usando medidas reológicas realizadas a tasas de deformación más bajas y temperaturas más bajas. Véase: N. Toft y M. Rigdahl, "Extrusion-Coating with Metallocene-Catalysed Polyethylenes", *Int. Poly.*

Proc., XVII(3), 244-253 (2002); que se incorpora en el presente documento por referencia en su totalidad.

Un examen adicional de los datos en la Figura 12 con respecto a los cuatro sistemas resina/catalizador diferentes investigados reveló que las resinas de catalizador único, a MI equivalente, exhibieron viscosidades a alto cizallamiento más altas y por tanto cargas de motor y caídas de presión más altas. En contraste, las resinas de catalizador dual exhibieron viscosidades a alto cizallamiento más bajas y por tanto cargas de motor y caídas de presión más bajas. Los datos en la Figura 12 indicaron de esta manera que las características de extrusión esperadas, a saber, carga de motor y presión de cabeza, pueden ser ajustadas controlando el comportamiento de viscosidad de flujo de cizallamiento en las condiciones de procesamiento prevalentes. De esta manera, cuanto mayor es el comportamiento de cizallamiento-afinamiento para un MI dado, más baja debe ser la carga de motor y presión de cabeza esperadas.

Ejemplo 13

Comportamiento del estrechamiento

La Figura 13a ilustra el estrechamiento por lado a 91,44 metros/min (300 pies/min), mostrado en una representación gráfica semilogarítmica en función de la viscosidad a cizallamiento cero estimada como se describe en el presente documento. De esta manera, 91,44 metros/min (300 pies/min) fue la velocidad de línea más baja elegida porque los datos fueron disponibles para todas las resinas a esta velocidad. En la Figura 13b, el estrechamiento por lado a 91,44 metros/min (300 pies/min) se muestra en función del Parámetro de Cizallamiento Recuperable (RSP), una medida útil de la elasticidad en fusión del polímero, que se determinó a partir de los datos del barrido de frecuencia dinámica a 0,03 l/s de frecuencia, por el procedimiento descrito en A. M. Sukhadia, D. C. Rohlfing, M. B. Johnson y G. L. Wilkes, "A Comprehensive Investigation of the Origins of Surface Roughness and Haze in Polyethylene Blown Films", J. Appl. Polym. Sci., 85, 2396-2411 (2002), que se incorpora por la presente por referencia en su totalidad. Tanto los valores de viscosidad a cizallamiento cero como de RSP en la Figura 13 estaban basados en datos de reología obtenidos a 190 °C. Todas las resinas preparadas de acuerdo con la presente invención parecieron caer sustancialmente en una única línea de tendencia, con el estrechamiento descendiendo sistemáticamente según aumentaba la viscosidad a cizallamiento cero (Figura 13a), o según aumentaba la elasticidad del fundido (Figura 13b). En contraste a este comportamiento observado, la resina PE4517 estuvo claramente fuera de la línea de tendencia en ambos casos.

La Figura 5 ilustra el estrechamiento en función de velocidad de línea creciente, o reducción más alta y demuestra que el estrechamiento de todas las resinas de catalizador único SC-1 a SC-5 mostró un comportamiento de estrechamiento constante o bien aumentado con velocidad de línea creciente. En contraste, el estrechamiento de PE4517 y cada una de las resinas de metaloceno dual, con la excepción de la resina DC-A-3, mostraron generalmente un estrechamiento más bajo según aumentó la velocidad de línea. Estos datos ilustran que los sistemas de metaloceno dual generaron arquitecturas moleculares de resina que exhibían respuestas de endurecimiento por deformación similares a las observadas con resinas HP-LDPE.

Para resinas HP-LDPE convencionales tales como PE4517, el comportamiento de endurecimiento por deformación en extensión está bien establecido. Véase: K. Xiao, C. Tzoganakis y H. Budman, "Modification of Rheological Properties of LDPE for Coating Applications", Ind. Eng. Chem. Res., 39, 4928-4932 (2000); y H. M. Laun, H. Schuch, "Transient Elongational Viscosities and Drawability of Polymer Melts", J. Rheo., 33, 119 (1989); ambas de las cuales se incorporan en el presente documento por referencia en sus totalidades. Este endurecimiento por deformación causa una resistencia aumentada a la deformación según es aumentado la reducción, dando resultado de este modo un estrechamiento más bajo, como se observa claramente en la Figura 5. En la suposición de que todas las resinas de la presente invención exhiben un tipo sustancialmente similar de arquitectura LCB como se describe en el presente documento y además varían en grado de nivel de LCB en sólo pequeñas cantidades (véase la Figura 11b), parecería que las diferencias en el comportamiento de estrechamiento están influenciadas considerablemente por la fracción de alto M_w . La Tabla 5 ilustra que todas las resinas experimentales varían en realidad en un intervalo estrecho de características de peso molecular, principalmente en las características de M_w y M_z . Específicamente, el peso molecular medio z , M_z , a MI constante, parece aumentar al ir del sistema catalítico único SC al sistema catalítico dual DC-A, al sistema catalítico dual DC-B, al sistema catalítico dual DC-C. Esta observación se ve además comparando los datos de M_w y M_z en la Tabla 5 para las resinas SC-2, DC-A-1, DC-B-1 y DC-C-1, que están todas cerca de ~5 Mly los datos en las Figuras 11a y 11b. Tras una inspección más detallada, aparece que la resina DC-C-1, que tuvo el estrechamiento más bajo entre las resinas experimentales, es realmente más baja en contenido de LCB en comparación con DC-A-1 y DC-B-1. Sin embargo, DC-C-1 es más alta en M_z que las otras resinas de la presente invención. Por lo tanto, aunque no se pretende estar atado por la teoría, es posible que las resinas de la presente invención exhiban las diferencias en estrechamiento observadas no como resultado de diferencias en tipo de ramificación de cadena larga, sino diferencias en las fracciones de M_w más alto. En contraste, el hecho de que PE4517 parece no seguir las tendencias generales de la serie de resinas experimentales con respecto al estrechamiento (Figuras 13a y 13b) puede atribuirse a diferencias en el grado de esta manera como el tipo de ramificación de cadena larga como se describe en el presente documento.

Puede encontrarse un apoyo general para las posibles diferencias en arquitectura LCB entre la resina HP-LDPE de control PE4517 y las resinas de la presente invención en C. Gabriel y H. Munstedt, "Strain hardening of various

polyolefins in uniaxial elongation flow", J. Rheo., 47(3), 619-630, mayo/junio (2003), que se incorpora en el presente documento por referencia en su totalidad. Gabriel y Munstedt identificaron algunas correlaciones consistentes entre el tipo de comportamiento de endurecimiento por deformación, la viscosidad a cizallamiento cero relativa a polímeros lineales y arquitecturas de ramificación de cadena larga potencialmente diferentes. En particular, encontraron que los polietilenos lineales (LCB ausente) no exhibieron endurecimiento por deformación y además satisficieron la bien establecida relación $\eta_0 \sim (M_w)^{3,4}$. Los polietilenos con pequeñas cantidades de LCB exhibieron un comportamiento de endurecimiento por deformación que no dependió de la velocidad elongacional o bien que disminuyó con velocidad elongacional creciente. Estos polímeros exhibieron viscosidades a cizallamiento cero elevadas en comparación con polímeros lineales de peso molecular equivalente, lo que fue el caso para todos los polímeros experimentales de este trabajo. Un HP-LDPE, en contraste, exhibió un comportamiento de endurecimiento por deformación que aumentó con velocidad elongacional creciente y este polímero, como es el caso típicamente para HP-LDPE, exhibió una viscosidad a cizallamiento cero que es más baja en comparación con un PER lineal del mismo peso molecular medio ponderal. PE4517, el HP-LDPE usado como comparación para las resinas preparadas según la presente invención, se ajusta a este comportamiento. Dado que la viscosidad elongacional a bajas velocidades de elongación está aproximada por $3 \eta_0$ (Véase: C. Gabriel y H. Munstedt, "Strain hardening of various polyolefins in uniaxial elongation flow", J. Rheo., 47(3), 619-630, mayo/junio (2003); y H. Munstedt y H. M. Laun, "Elongational properties and molecular structure of polyethylene melts", Rheol. Acta., 20(3), 211, mayo/junio (1981); cada una de las cuales se incorpora en el presente documento por referencia en su totalidad), podríamos esperar razonablemente que la viscosidad elongacional de los polímeros preparados según la presente invención sería clasificada en el mismo orden que la viscosidad a cizallamiento cero. En otras palabras, la abscisa en la Figura 13a podría considerarse como un representante para la viscosidad elongacional también. De esta manera, el estrechamiento para las resinas de la presente invención disminuye según aumenta la viscosidad elongacional. Además, el PE4517 exhibe igualmente un estrechamiento mucho más bajo en comparación con las resinas experimentales a viscosidad elongacional equivalente (Figura 13a) debido a su mayor comportamiento de endurecimiento por deformación, que aumenta con velocidades de línea crecientes (velocidad elongacional). El significado del componente de alta masa molecular en potenciar el comportamiento de endurecimiento por deformación también se mostró claramente en C. Gabriel y H. Munstedt., J. Rheo., mayo/junio (2003) citado en el presente documento, lo que podría explicar fácilmente las diferencias observadas dentro de la serie experimental aquí.

Ejemplo 14

Capacidad de reducción

La velocidad de línea máxima alcanzable con cada resina se muestra en la Figura 14 en función de la viscosidad a cizallamiento bajo a 0,03 l/s de frecuencia, obtenida a partir de los datos de barrido de frecuencia dinámica a 190 °C. Se observa una tendencia aproximada de disminución de la velocidad de línea máxima con viscosidad a cizallamiento bajo creciente. Nótese que 548,64 metros/min (1.800 pies/min) fue la capacidad máxima de velocidad de línea y por lo tanto el fallo de reducción es más alto que ese valor. Aunque esta tendencia particular no es particularmente fuerte, se ha advertido el aumento en capacidad de reducción con viscosidad de cizallamiento decreciente. Véase: N. Toft y M. Rigdahl, "Extrusion Coating with Metallocene-Catalysed Polyethylenes", Int. Poly. Proc., XVII(3), 244-253 (2002); que se incorpora en el presente documento por referencia en su totalidad. La respuesta de PE4517 es diferente de la de las resinas preparadas según la presente invención, como se indica en la Figura 14.

Tabla 1: Condiciones usadas para producir las disoluciones catalizadoras para la preparación de las resinas de la presente invención.

ID de resina	Metaloceno productor de Mw alto N.º 1	Cantidad (gramos)	Disolvente	Cantidad (gramos)	Pretratamiento			Metaloceno productor de Mw bajo N.º 2	Cantidad (gramos)	Disolvente	Cantidad (gramos)	Pretratamiento			Alquilo metálico	Cantidad (gramos)	1-Hexeno (gramos)
SC-1	1	2,05	Tolueno	3.175	TEA 93 % p	33,4	0	-									
SC-2	1	2	Tolueno	3.100	TEA 93 % p	34	0	-									
SC-3	1	2,05	Tolueno	3.175	TEA 93 % p	33,4	0	-									
SC-4	1	1,0	Tolueno	2.432	TEA 93 % p	20,9	103	-									
SC-5	1	1,0	Tolueno	2.432	TEA 93 % p	20,9	103	-									
DC-A-1	1	1,029	Tolueno	3.146	TEA 93 % p	17	0	2	0,25	Tolueno	3.163	0	0	0	0	0	0
DC-A-2	1	1,029	Tolueno	3.146	TEA 93 % p	17	0	2	0,25	Tolueno	3.163	0	0	0	0	0	0
DC-A-3	1	1,015	Tolueno	2.421	TEA 93 % p	17	0	2	1,01	Tolueno	3.193	0	0	0	0	0	0
DC-B-1	3	1,02	Tolueno	2.461	TEA 93 % p	12,5	110	2	1,02	Tolueno	3.003	0	0	0	0	0	0
DC-B-2	3	1,02	Tolueno	2.461	TEA 93 % p	12,5	110	2	1,02	Tolueno	3.003	0	0	0	0	0	0
DC-B-3	3	1,02	Tolueno	2.461	TEA 93 % p	12,5	110	2	1,02	Tolueno	3.003	0	0	0	0	0	0
DC-C-1	4	2,00	heptano	1.817	TEA 93 % p	33,4	140	2	1,03	heptano	2.285	0	0	0	0	0	0
DC-C-2	4	2,00	heptano	1.817	TEA 93 % p	33,4	140	2	1,03	heptano	2.285	0	0	0	0	0	0
Metaloceno 1 es <i>rac</i> -C ₂ H ₄ (η ⁵ -Ind) ₂ ZrCl ₂ Metaloceno 2 es <i>rac</i> -Me ₂ Si(η ⁵ -n-PrCp) ₂ ZrCl ₂ Metaloceno 3 es <i>rac</i> -Me ₂ Si(η ⁵ -Ind) ₂ ZrCl ₂ Metaloceno 4 es Me(octil)Si(η ⁵ -Flu) ₂ ZrCl ₂																	

Tabla 2. Ejemplos no limitantes de los catalizadores, condiciones de polimerización y propiedades de las resinas resultantes.

ID resina	PE4517	*SC-1	*SC-2	*SC-3	*SC-4	*SC-5	*DC-A-1	*DC-A-2	*DC-A-3	*DC-B-1	*DC-B-2	*DC-B-3	*DC-C-1	*DC-C-2
Prueba N°	1	1	1	1	3	3	2	2	2	2	2	2	3	3
Sistema catalítico	HP- LDPE comercial	Unico	Unico	Unico	Unico	Unico	Dual-A	Dual-A	Dual-A	Dual-B	Dual-B	Dual-B	Dual-C	Dual-C
Densidad (g/cm3)	0.934	0.924	0.924	0.924	0.918	0.918	0.925	0.925	0.925	0.926	0.923	0.923	0.925	0.922
MI (g/10 min)	3.8	4.6	5.0	7.3	9.1	9.1	6.6	14.0	23.1	8.3	16.7	25.5	5.5	12.3
Metalloceno	5.1	1	1	1	1	1	1+2	1+2	1+2	3+2	3+2	3+2	4+2	4+2
Acido sólido	FSA	FSA	FSA	FSA	FSA	FSA	FSA	FSA	FSA	FSA	FSA	FSA	FSA	FSA
Pretratamiento	TEA(15)	TEA(15)	TEA(15)	TEA(15)	TEA(16)	TEA(16)	TEA(17)/nada	TEA(17)/nada	TEA(17)/nada	TEA(12)/nada	TEA(12)/nada	TEA(12)/nada	TEA(17)/nada	TEA(17)/nada
Olefinas (Olefin)	Tolueno	Tolueno	Tolueno	Tolueno	1-hexeno	1-hexeno	nada/nada	nada/nada	nada/nada	1-hexeno/nada	1-hexeno/nada	1-hexeno/nada	1-hexeno/nada	1-hexeno/nada
Metalloceno a reactor (ppm)	0.40	0.40	0.41	0.58	0.54	0.54	.40 + .18	30+ 19	.27+ 19	25+ 24	27+ 24	.21+ 25	92+ 27	.76+ 27
Tiempo Resid. Autoclave (min)				5.52	5.51	5.51								
Cocatalizador	TEA	TEA	TEA	TEA	TEA	TEA	TEA	TEA	TEA	TEA	TEA	TEA	TEA	TEA
Temp Rx (°F)	10.86	11.31	11.12	21.74	21.70	21.70	12.39	12.32	12.37	11.63	12.08	12.11	13.13	13.07
Etileno (% mol)	194.8	194.9	194.9	175.3	175.3	175.3	187.0	188.9	186.9	185.0	185.3	185.1	175.2	175.1
1-Hexeno (% mol)	14.36	14.01	14.11	14.35	14.17	14.17	14.14	13.83	13.27	14.47	14.26	14.02	13.61	13.73
Relación molar C6=C2=H ₂ (FRC)	2.38	3.45	3.45	1.94	2.29	2.29	2.22	2.31	2.37	2.69	3.38	3.30	1.40	1.51
Vel. alm. C2= (lb/h)	0.17	0.25	0.24	0.14	0.16	0.16	0.16	0.17	0.18	0.19	0.24	0.24	0.10	0.11
Vel. alm. 1-Hexeno (lb/h)	23	3	3.5	.002%mol	.012%mol	.012%mol	0	0	0	0	0	0	0	0
Vel. alm. 1-Hexeno (lb/h)	2.64	4.38	4.36	29.92	29.88	29.88	29.11	29.09	29.09	26.42	28.14	28.87	30.04	30.01
Caudal total C4 (lb/h)				6.36	7.16	7.16	5.05	5.26	5.34	5.31	5.90	6.23	4.61	5.01
Caudal C4H6 (lb/h)				56.55	56.79	56.79	55.06	54.91	54.99	55.08	56.17	56.29	56.69	56.56
Conc. sólidos % peso				0.43	0.22	0.22								
Nivel sólidos PTO % vol.				27.60	25.50	25.50	29.40	29.20	30.50	59.60	28.80	28.60	28.00	29.60
Producc. polímero (lb/h)				68.07	72.33	72.33	57.83	56.53	55.52	62.50	80.00	77.50	51.25	59.58
HLMI granulo (dg/10 min)	152.89	127.72	131.67	26.47	25.33	25.33	26.72	26.53	27.81	26.11	26.39	26.61	26.08	27.63
MI granulo (dg/10 min)	3.80	4.64	5.01	208.06	255.73	255.73	224.46	400.97	585.82	274.42	432.46	569.66	196.63	292.91
HLMI/MI granulo	40	28	26	29	28	28	34	29	23.05	8.34	16.16	25.54	5.48	12.28
HLMI pelusa (dg/10 min)	180.95	146.89	153.87	236.00	272.61	272.61	266.45	437.04	635.38	348.52	485.88	640.31	299.28	480.23
MI pelusa (dg/10 min)	4.66	6.04	6.51	8.57	10.52	10.52	8.30	15.80	26.17	11.69	21.48	28.35	10.60	18.40
HLMI/MI pelusa	39	24	24	28	26	26	32	28	24	30	23	23	26	26
Densidad (gránulos) (g/cc)	0.9348	0.9237	0.9240	0.9179	0.9182	0.9182	0.9246	0.9250	0.9248	0.9255	0.9234	0.9234	0.9263	0.9217
Productividad de balance masas (lb/lb)	2.923	4.071	4.071	2.055	3.548	3.548	5.097	5.097	5.097	N/D	N/D	N/D	3.249	3.249
Productividad de ceniza (lb/lb)	1.408	1.408	1.351	2.469	2.155	2.155	6.757	6.579	7.194	5.682	6.579	6.024	4.348	4.762
Ceniza (% en peso)	0.071	0.071	0.074	0.0405	0.0464	0.0464	0.0148	0.0152	0.0139	0.0176	0.0152	0.0166	0.023	0.021

FSA es sílice-alúmina Davison MS 13-110 fluorada; activada a 510 °C (950 °F)

Metalloceno 1 es rac-C₃H₄(η⁵-Ind)₂ZrCl₂
Metalloceno 2 es rac-Me₂Si(η⁵-n-PrCp)₂ZrCl₂
Metalloceno 3 es rac-Me₂Si(η⁵-Ind)₂ZrCl₂
Metalloceno 4 es Me(Octil)Si(η⁵-Flu)₂ZrCl₂
* = ejemplo de referencia

Tabla 3. Ejemplos no limitantes de los catalizadores, condiciones de polimerización y propiedades de las resinas resultantes.

Elec. N°	CatA	CatB	Peso cat.A (mg)	Peso cat.B (mg)	CTSO	Peso soporte (mg)	cocat. (ml)	Elleno (psig)	Tiempo (min)	Temp (C)	Tipo comonom.	Peso comonom. (g)	FE sólido (g)	Produc-tividad g/g	Actividad (g/gh)	Actividad soporte (g/gh)	MI g/10 min	HLMi g/10 min	HLMi/MI	densi dad g/cc	Mw Kgm ol	Mn Kgm ol	Mw/Mn
*	1	2	0,1	0,4	FSA	100	TEA(1)	450	30	80	C6	35	127	253720	507440	2537	0,28	13	46	0,914 2	196,4	21,2	9,254
*	2	1	0,03	0,2	FSA	200	TEA(1)	550	30	90	C6	25	199	863391	1726782	1985	18,9	487	24	0,924 4	80,94	15,6	5,195
*	3	2	0,3	0,5	FSA	100	TEA(1)	450	30	80	C6	50	338	423100	846200	6769,6	19,4	267	14	0,933 7	49,1	17,1	2,877
*	4	3	0,75	0,5	FSA	100	TEA(1)	450	30	80	C6	50	220	175816	351632	4395	0,87	38	44	0,928 4	104,8	25,5	4,114
*	5	4	0,3	1	FSA	100	TEA(1)	550	30	90	C6	20	414	318769	637538	8288	1,92	40	21	0,946 4			
*	6	4	0,5	1	FSA	100	TEA(1)	550	30	90	C6	20	288	191753	383506	5752	0,77	24	31	0,944 7			
	7	6	0,3	0,1	FSA	200	TEA(1)	550	30	90	C6	10	213	532225	1064450	2128	10,2	276	27				
*	8	6	1,2	0,1	FSA	200	TEA(1)	550	30	90	C6	10	169	129761	259523	1686	0,26	46	180				
*	9	7	0,125	0,2	FSA	100	TEA(1)	450	30	80	C6	50	266	818400	1636800	5319	4,17	120	29	0,930 9	95,63	19	5,045
*	10	7	0,125	0,32	FSA	100	TEA(1)	450	30	80	C6	50	390	875280	1750561	7790	17,3	345	20	0,931 8	67,51	17,7	3,806
*	11	7	0,1	2	FSA	200	TEA(1)	550	30	90	C6	20	236	112290	224580	2358	0,13	37	278				
*	12	7	0,3	1,2	FSA	200	TEA(1)	450	30	80	C6	50	331	220373	440746	3305	0,	0		0,947 9	246,2	77,7	3,167
*	13	4	0,06	2	FSA	200	TIBA(1)	400	30	90	C6	20	67,53		65562	675,3	0,1	46	316	0,94			
*	14	4	0,03	1	FSA	200	TIBA(1)	400	30	90	C6	20	89		178000	0,89	1,3	142	111	0,940 1			

* = ejemplo de referencia

Catalizador 1 es *rac*-Me₂Si(2-Me-4-PhInd)₂ZrCl₂
Catalizador 2 es *rac*-Me₂Si(3-n-PrCp)₂ZrCl₂
Catalizador 3 es *rac*-C₂H₄(2-MeInd)₂ZrCl₂
Catalizador 4 es *rac*-Me₂Si(Ind)₂ZrCl₂
Catalizador 5 es Me₂Si(Me₂Cp)₂ZrCl₂
Catalizador 6 es Me(Ph)Si(Flu)₂ZrCl₂
Catalizador 7 es *rac*-Me₂Si(2-MeInd)₂ZrCl₂
Catalizador 8 es Me₂SiCp₂ZrCl₂
FSA es sílice-alumina Davison MS 13-110 fluorada; activada a 510°C (950 °F)
C6 es 1-hexeno

Tabla 4. Comparación del estrechamiento en función de la velocidad de línea y la velocidad de línea máxima.

ID de resina	estrechamiento a 91,44 metros/min (300 pies/min)	estrechamiento a 152,4 metros/min (500 pies/min)	estrechamiento a 213,36 metros/min (700 pies/min)	estrechamiento a 274,32 metros/min (900 pies/min)	Velocidad de línea máxima
	<i>cm/lado (pulg/lado)</i>	<i>cm/lado (pulg/lado)</i>	<i>cm/lado (pulg/lado)</i>	<i>cm/lado (pulg/lado)</i>	<i>metros/min (pies/min)</i>
* PE4517	6,91 (2,72)	5,71 (2,25)	5,71 (2,25)	5,33 (2,10)	548,64 (1.800)
* SC-1	13,18 (5,19)	13,49 (5,31)	-	-	152,40 (500)
* SC-2	5,25 (13,33)	13,56 (5,34)	13,67 (5,38)	-	213,36 (700)
* SC-3	14,45 (5,69)	14,76 (5,81)	14,93 (5,88)	-	213,36 (700)
* SC-4	12,70 (5,00)	12,55 (4,94)	-	-	350,52 (1.150)
* SC-5	14,22 (5,60)	14,15 (5,57)	15,06 (5,93)	14,30 (5,63)	533,40 (1.750)
* DC-A-1	12,70 (5,00)	12,85 (5,06)	12,52 (4,93)	12,29 (4,84)	304,80 (1.000)
DC-A-2	16,33 (6,43)	16,51 (6,50)	15,87 (6,25)	15,72 (6,19)	548,64 (1.800)
* DC-A-3	18,74 (7,38)	20,17 (7,94)	19,84 (7,81)	20,32 (8,00)	548,64 (1.800)
DC-B-1	11,12 (4,38)	10,79 (4,25)	10,31 (4,06)	9,88 (3,89)	365,76 (1.200)
* DC-B-2	13,49 (5,31)	12,93 (5,09)	11,58 (4,56)	11,43 (4,50)	548,64 (1.800)
* DC-B-3	16,36 (6,44)	16,03 (6,31)	15,57 (6,13)	14,60 (5,75)	548,64 (1.800)
* DC-C-1	7,11 (2,80)	6,86 (2,70)	-	-	182,88 (600)
DC-C-2	9,37 (3,69)	8,81 (3,47)	8,58 (3,38)	8,33 (3,28)	304,80 (1.000)
* = ejemplo de referencia					

Tabla 5. Datos de peso molecular absoluto por SEC-MALS que muestran el peso molecular medio ponderal (Mw), peso molecular medio numérico (Mn), polidispersidad (Mw/Mn) y peso molecular medio z (Mz).

ID de resina	Mw	Mn	Mw/Mn	Mz
	<i>(kg/mol)</i>	<i>(kg/mol)</i>		<i>(kg/mol)</i>
* PE4517	286	14	20	2.047
* SC-1	121	16	8	628
* SC-2	108	25	4	505
* SC-3	-	-	-	-
* SC-4	93	16	6	422
* SC-5	90	16	6	391
* DC-A-1	112	16	7	657

(continuación)

ID de resina	Mw	Mn	Mw/Mn	Mz
	(kg/mol)	(kg/mol)		(kg/mol)
DC-A-2	85	16	5	517
* DC-A-3	-	-	-	-
DC-B-1	123	14	9	860
* DC-B-2	101	15	7	797
DC-B-3	87	15	6	712
* DC-C-1	112	16	7	903
* DC-C-2	92	17	5	780
* = ejemplo de referencia				

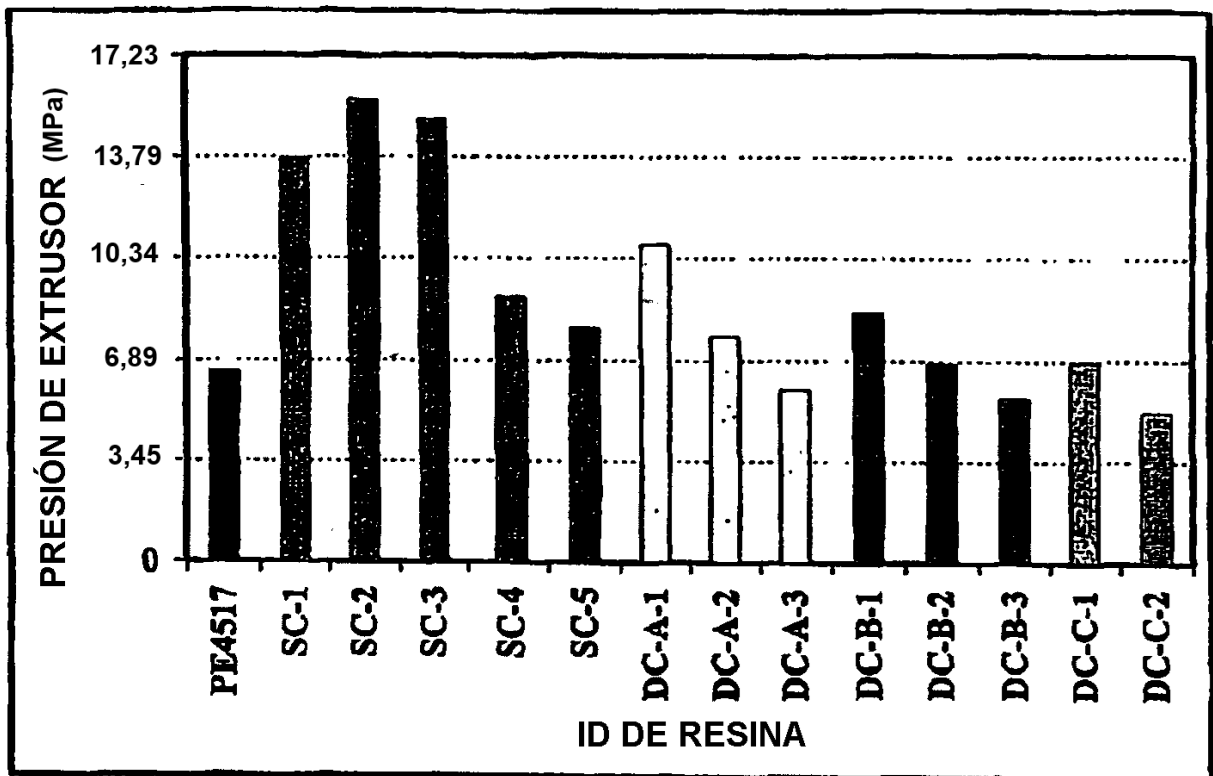
Tabla 6. Características reológicas que muestran $\text{Eta}(0)$, la viscosidad a cizallamiento cero; Tau Eta , el tiempo de relajación del fundido característico; 'a', el parámetro de amplitud; RSP, el parámetro de cizallamiento recuperable; y E_a , la Energía de Activación de Flujo.

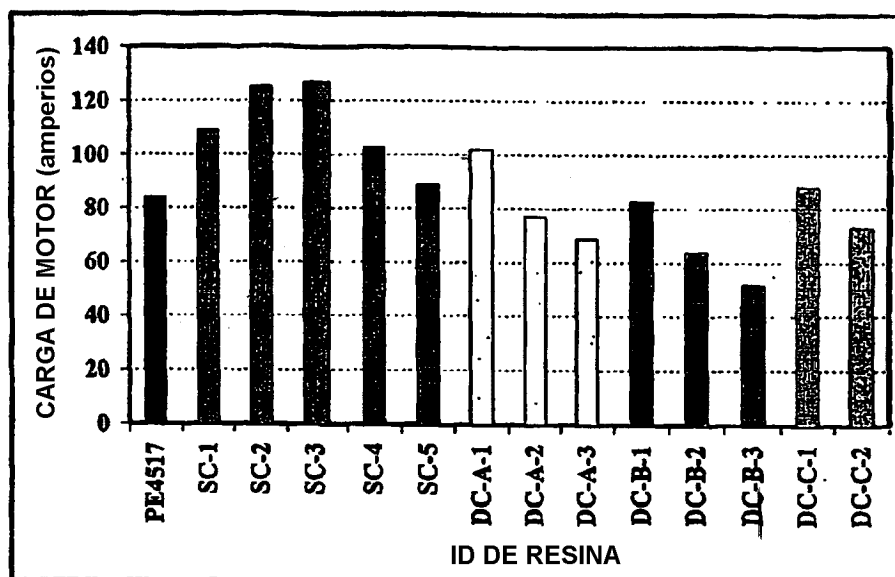
ID de Resina	$\text{Eta}(0)$	Tau Eta	'a'	RSP*1000	E_a
	(Pa.s)	(s)			(kJ/mol)
PE4517	3,30E+03	6,66E-02	0,392	103	54,2
* SC-1	7,92E+03	3,71E-02	0,249	198	-
* SC-2	3,52E+03	8,32E-03	0,285	110	39,9
* SC-3	2,94E+03	7,12E-03	0,294	99	38,5
* SC-4	1,97E+03	4,11E-03	0,286	90	-
* SC-5	1,53E+03	5,23E-03	0,323	71	-
* DC-A-1	3,59E+03	2,03E-02	0,278	144	41,2
* DC-A-2	1,18E+03	8,43E-03	0,334	76	-
DC-A-3	6,18E+03	4,64E-03	0,367	47	-
* DC-B-1	1,10E+03	3,69E-02	0,174	296	40,9
DC-B-2	2,28E+03	1,10E-02	0,221	185	-
* DC-B-3	1,07E+03	6,40E-03	0,254	131	-
* DC-C-1	1,32E+03	2,03E-04	0,033	492	-
* DC-C-2	1,59E+03	1,46E-06	0,046	393	-
* = ejemplo de referencia					

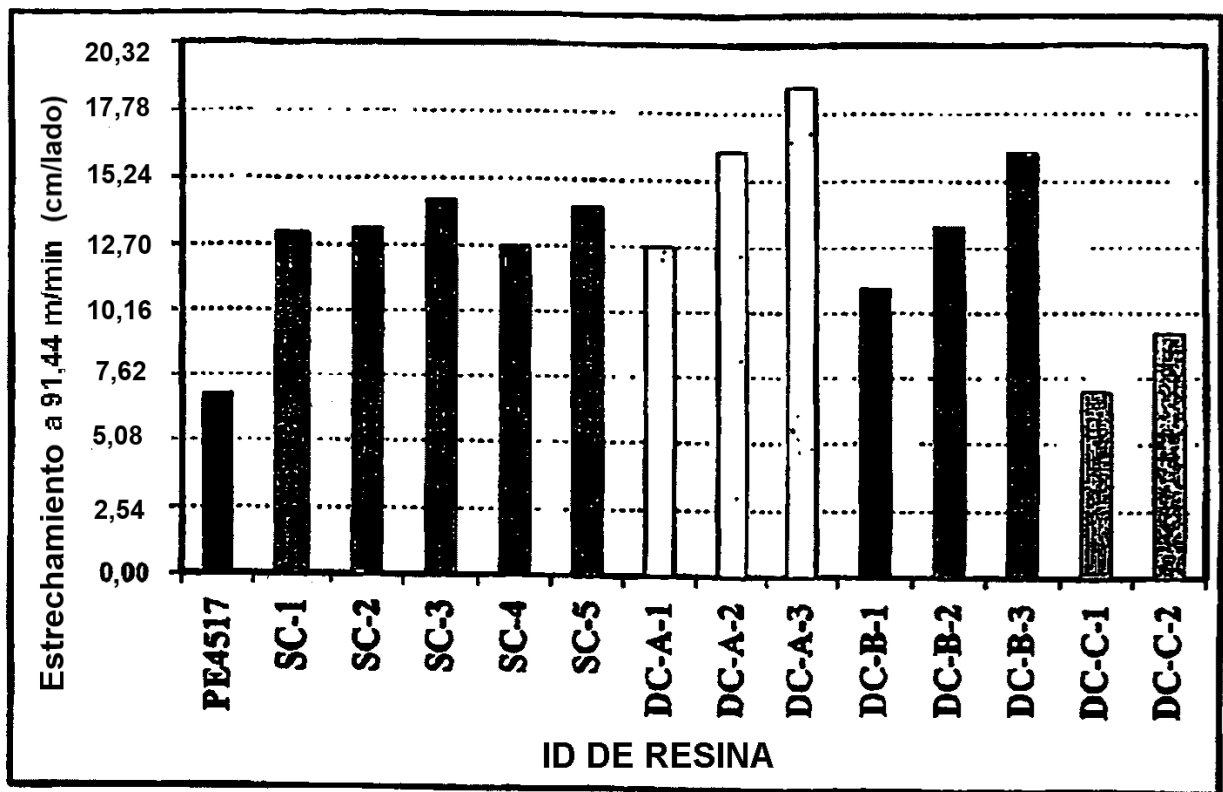
REIVINDICACIONES

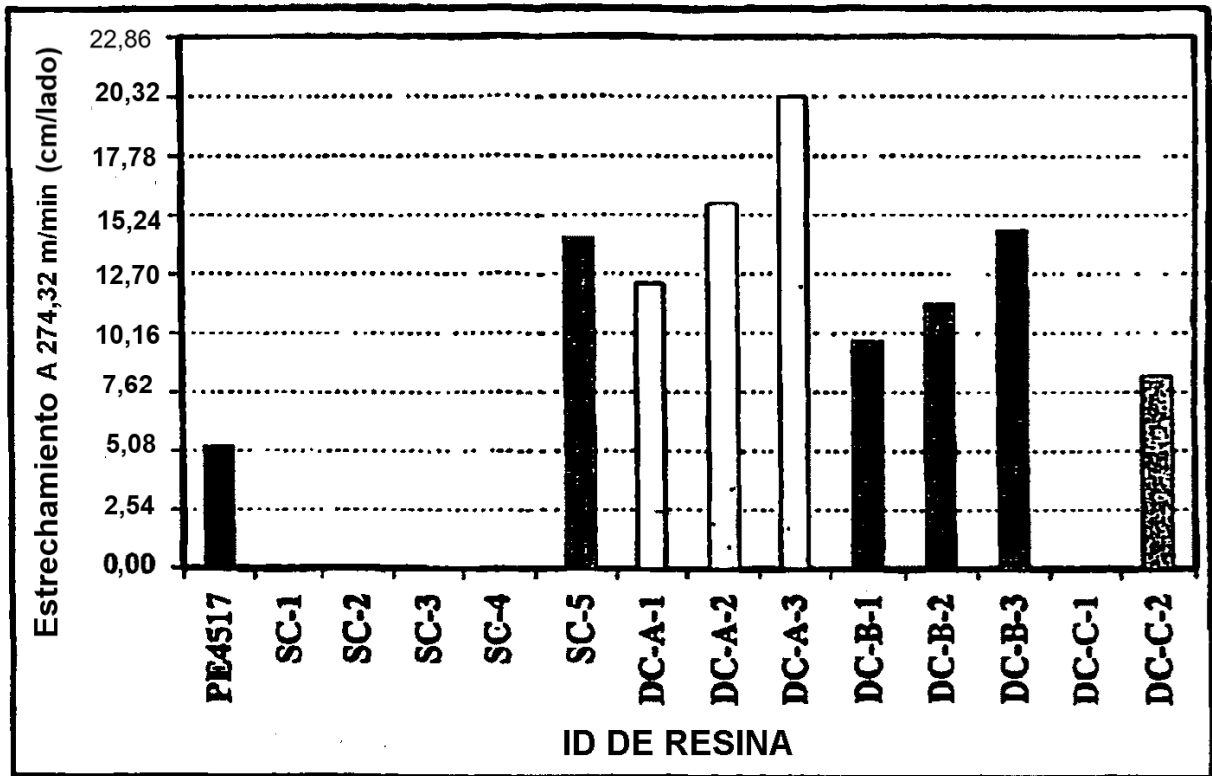
1. Un polímero de etileno, **caracterizado por** un índice de fusión de 7 a 15 g/10 min en el que el índice de fusión se mide de acuerdo con ASTM D-1238, Condición E (190 °C, 2,16 kg); una densidad de 0,916 a 0,930 g/cm³, en el que la densidad se mide de acuerdo con ASTM D-1505; una energía de activación de flujo E_a de 38 a 42 kJ/mol en el que la energía de activación de flujo se determina realizando una superposición tiempo-temperatura de datos de frecuencia dinámica obtenidos a 150 °C, 190 °C y 230 °C; un índice de polidispersión (M_w/M_n) de 5 a 10; un M_z de 500 a 1.100 kg/mol; un peso molecular M_w de 80 a 130 kg/mol; y el número de Ramas de Cadena Larga por 1.000 átomos de carbono (LCB/1000 átomos de carbono) es de 0,02 a 0,18, en el intervalo de pesos moleculares M_w de 100 a 1.000 kg/mol, en el que el índice de polidispersidad, M_w , M_n y M_z se determinan a partir de SEC-MALS y la LCB se determina usando la aproximación de Zimm-Stockmayer.
2. El polímero de la reivindicación 1, en el que el polímero se **caracteriza** además **por** un Parámetro de Cizallamiento Recuperable x 1E3 (RSP) a 190 °C y 0,03 rad/s de frecuencia de 20 a 500, o en el que el polímero se **caracteriza** además **por** un Parámetro de Cizallamiento Recuperable x 1E3 (RSP) a 190 °C y 0,03 rad/s de frecuencia de 80 a 475, o en el que el polímero se **caracteriza** además **por** un Parámetro de Cizallamiento Recuperable x 1E3 (RSP) a 190 °C y 0,03 rad/s de 175 a 450, en el que el Parámetro de Cizallamiento Recuperable se determina como se describe en el Ejemplo 13.
3. El polímero de la reivindicación 1, en el que el polímero se **caracteriza** además **por** un estrechamiento a 91,44 metros/min (300 pies/min) de velocidad de línea de 7,62 a 20,32 centímetros/lado, o en el que el polímero se **caracteriza** además **por** un estrechamiento a 91,44 metros/min de velocidad de línea de 7,62 a 15,24 centímetros/lado, o en el que el polímero se **caracteriza** además **por** un estrechamiento a 91,44 metros/min de velocidad de línea de 7,62 a 11,43 centímetros/lado, o en el que el polímero se **caracteriza** además **por** un estrechamiento a 274,32 metros/min de velocidad de línea de 7,62 a 20,32 centímetros/lado, o en el que el polímero se **caracteriza** además **por** un estrechamiento a 274,32 metros/min de velocidad de línea de 7,62 a 15,24 centímetros/lado, o en el que el polímero se **caracteriza** además **por** un estrechamiento a 274,32 metros/min de velocidad de línea de 7,62 a 11,43 centímetros/lado.
4. El polímero de la reivindicación 1, en el que el polímero se **caracteriza** además **por** una presión de cabeza del extrusor a 90,72 kg/h de tasa de extrusión de 3,45 a 13,79 MPa o en el que el polímero se **caracteriza** además **por** una presión de cabeza del extrusor a 90,72 kg/h de tasa de extrusión de 4,14 a 10,34 MPa (600 a 1500 psi) o en el que el polímero se **caracteriza** además **por** una presión de cabeza del extrusor a 90,72 kg/h de tasa de extrusión de 4,82 a 8,96 MPa.
5. El polímero de la reivindicación 1, en el que el polímero se **caracteriza** además **por** una carga de motor de extrusor a 90,72 kg/h de tasa de extrusión de 40 a 120 amperios, o en el que el polímero se **caracteriza** además **por** una carga de motor de extrusor a 90,72 kg/h de tasa de extrusión de 50 a 100 amperios, o en el que el polímero se **caracteriza** además **por** una carga de motor de extrusor a 90,72 kg/h de tasa de extrusión de 60 a 90 amperios.
6. El polímero de la reivindicación 1, en el que el polímero se **caracteriza** además **por** una resistencia al desgarro de Elmendorf MD mayor que o igual a 2,1 g/lb/resma, o en el que el polímero se **caracteriza** además **por** una resistencia al desgarro de Elmendorf TD mayor que o igual a 2,9 g/lb/resma, en el que el desgarro de Elmendorf se mide según ASTM D-1922 usando un medidor de desgarro de Elmendorf Thwing-Albert.
7. El polímero de la reivindicación 1, en el que el polímero se **caracteriza** además **por** una resistencia al impacto de Spencer mayor que o igual a 0,010 g/lb/resma, en el que la resistencia al impacto de Spencer se mide por ASTM-D3420, Resistencia al Impacto de Péndulo de Película Plástica - Procedimiento B.
8. El polímero de la reivindicación 1, en el que el polímero se **caracteriza** además **por** una fuerza de adhesión de estallido mayor que o igual al 95 %.
9. El polímero de la reivindicación 1, en el que el polímero se **caracteriza** además **por** una temperatura de inicio de la pegajosidad en caliente a la que se desarrolla una fuerza de pegajosidad en caliente de 1 N/25 mm menor que o igual a 110 °C, en el que el ensayo de pegajosidad en caliente se mide de acuerdo con ASTM F-1921 usando un medidor de la pegajosidad en caliente J&B.
10. El polímero de la reivindicación 1, en el que el polímero se **caracteriza** además **por** una temperatura de inicio de la pegajosidad en caliente a la que se desarrolla una fuerza de pegajosidad en caliente de 1 N/25 mm menor que o igual a 120 °C, en el que el ensayo de pegajosidad en caliente se mide de acuerdo con ASTM F-1921 usando un medidor de la pegajosidad en caliente J&B.
11. El polímero de la reivindicación 1, en el que el polímero se **caracteriza** además **por** una fuerza de sello última mayor que o igual a 612,94 N/m, como se mide de acuerdo con ASTM F88.
12. Un artículo que comprende el polímero de la reivindicación 1.
13. Un artículo que comprende el polímero de la reivindicación 1, en el que el artículo es un recipiente, un utensilio,

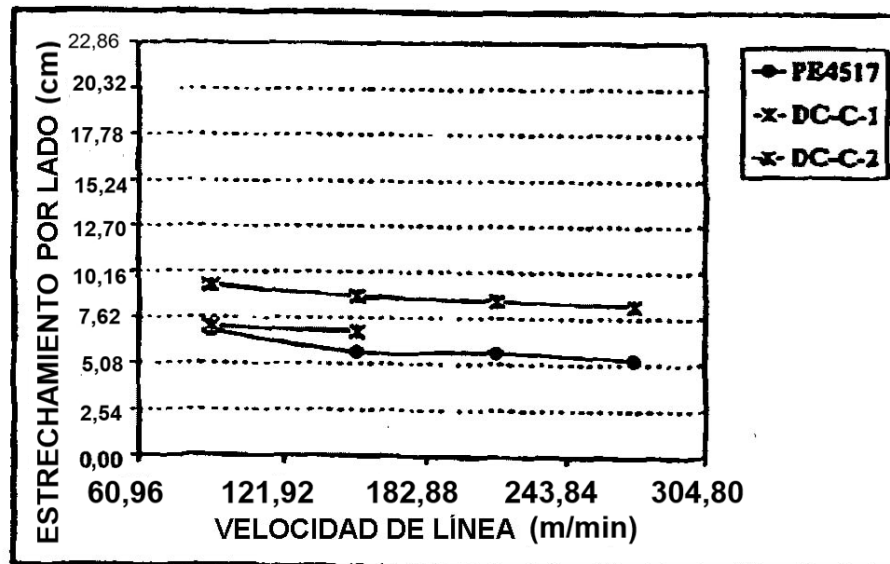
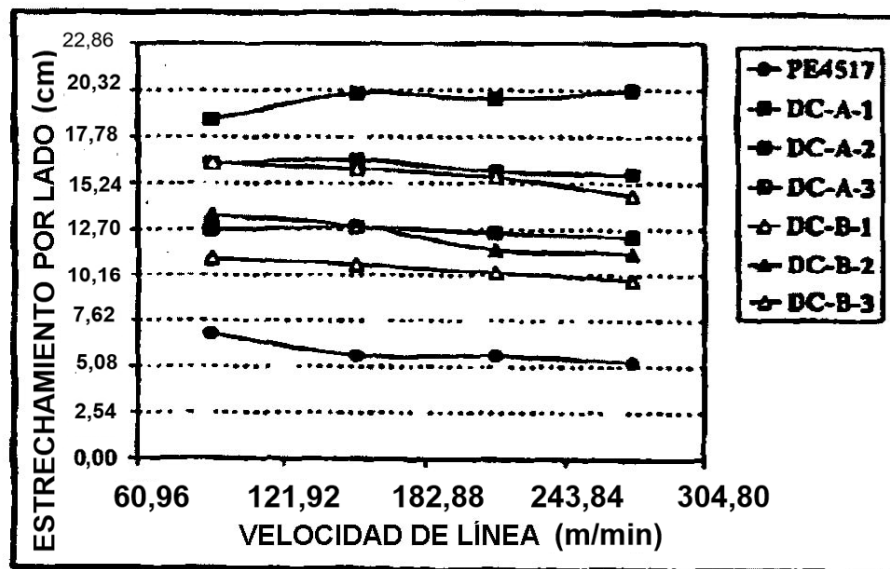
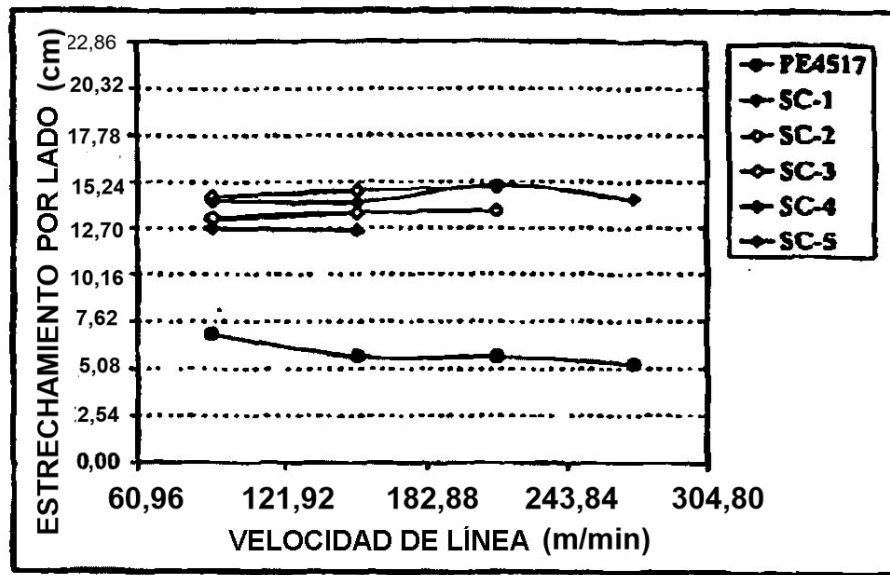
una película, un producto de película, un tambor, un tanque de combustible, una tubería, una geomembrana o un revestimiento.

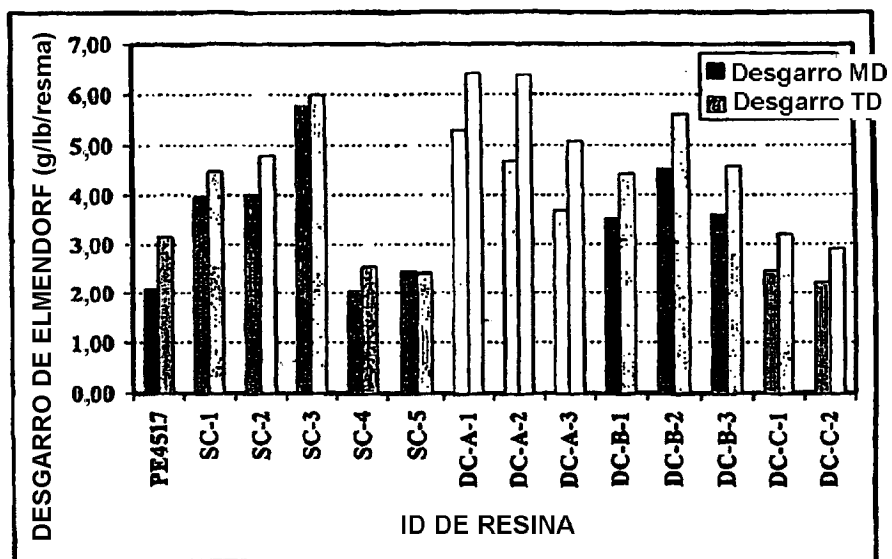


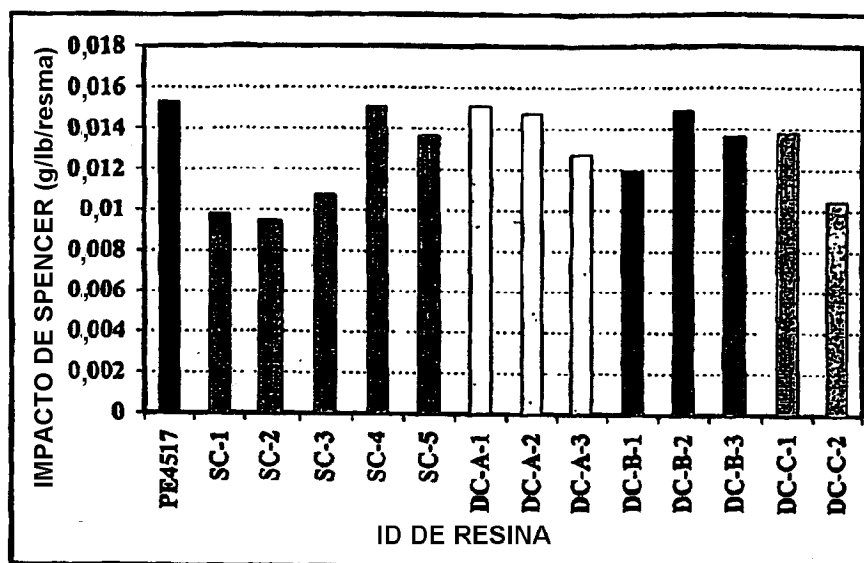


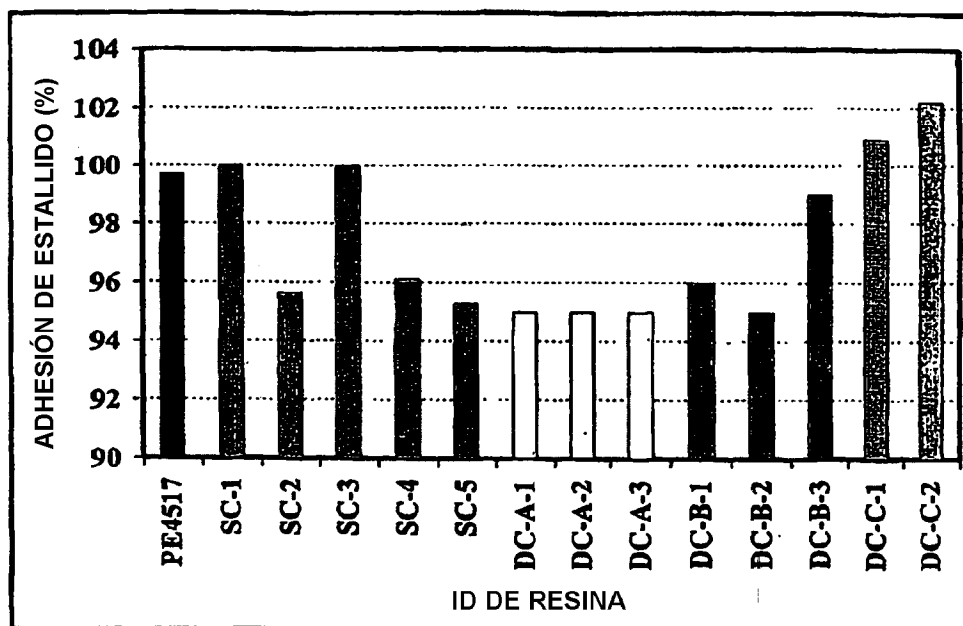


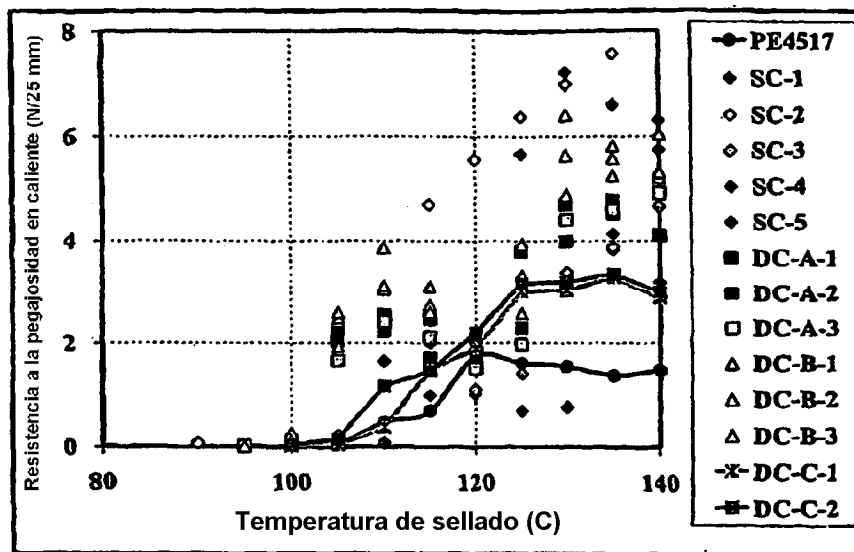


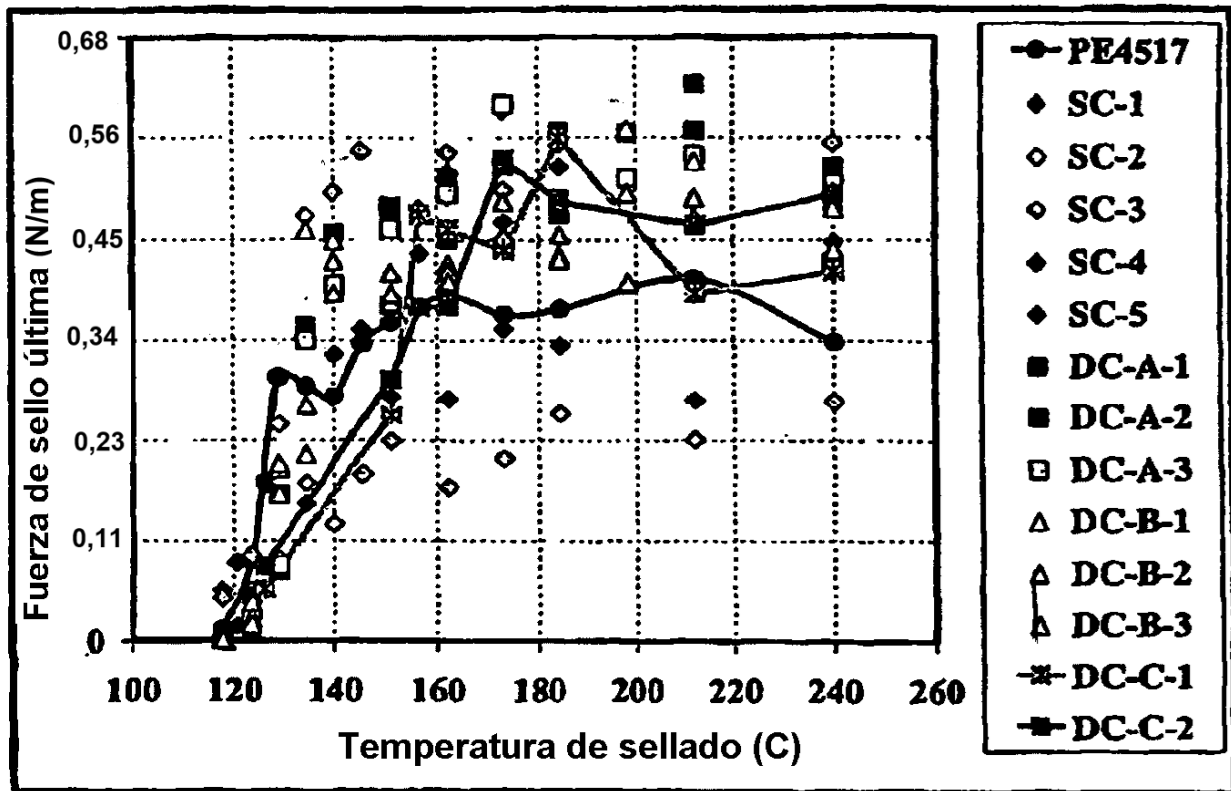




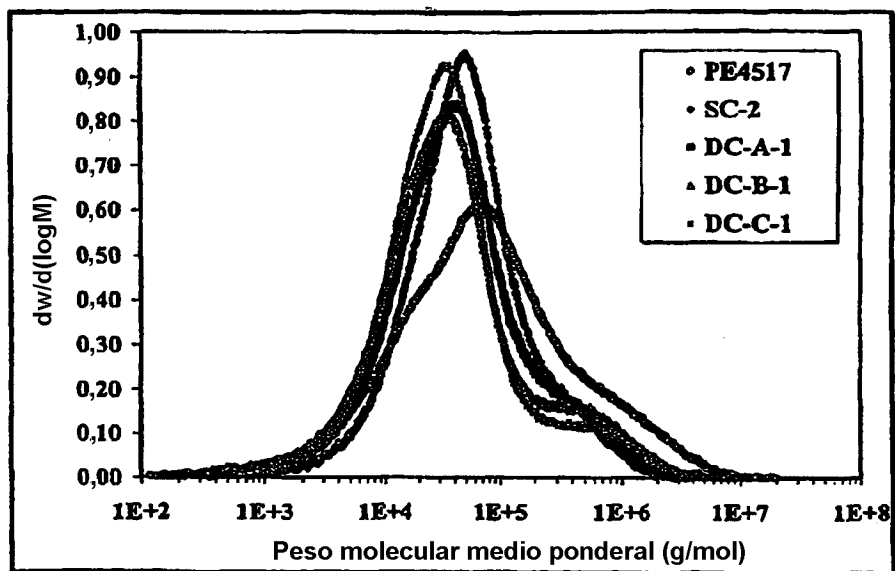




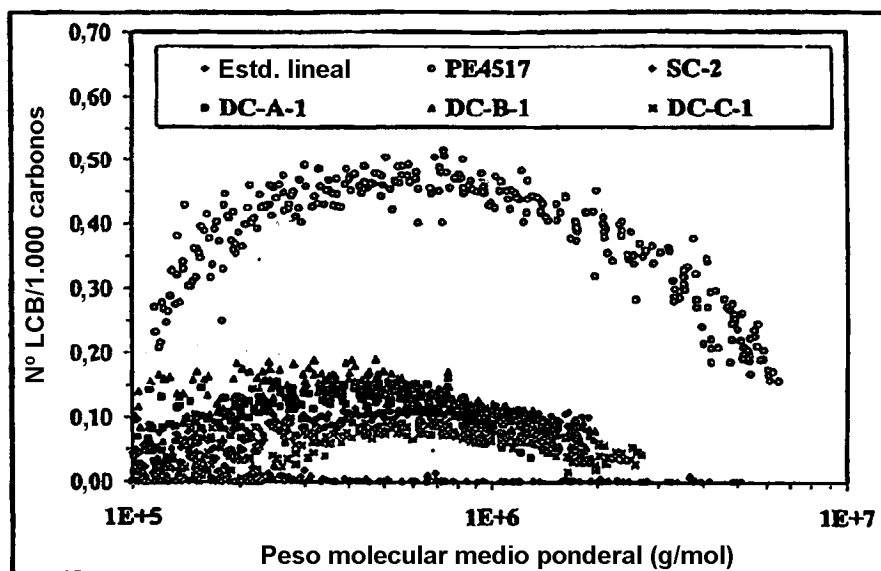




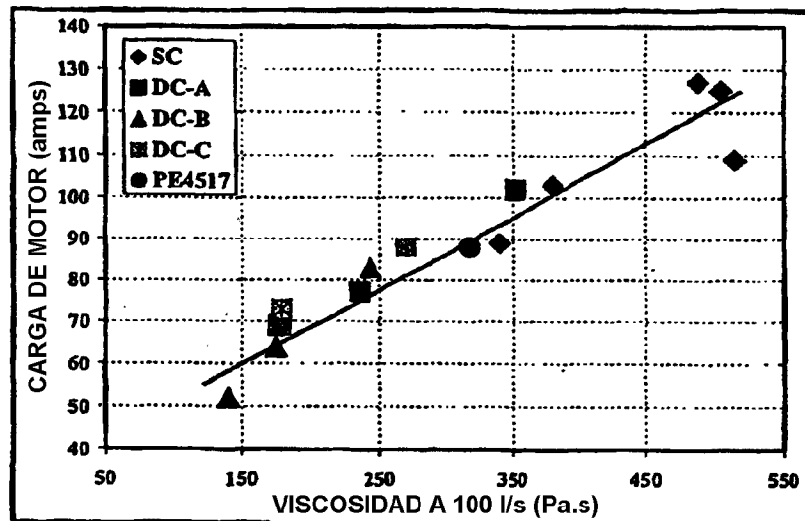
11a



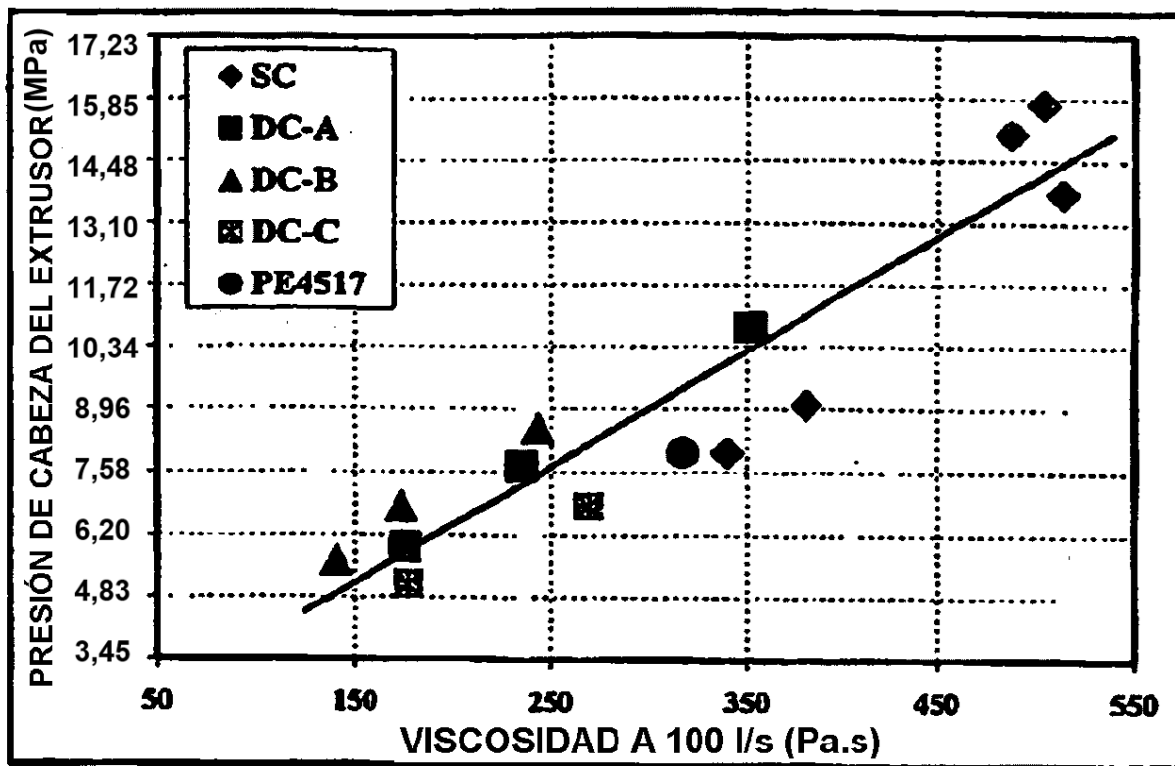
11b



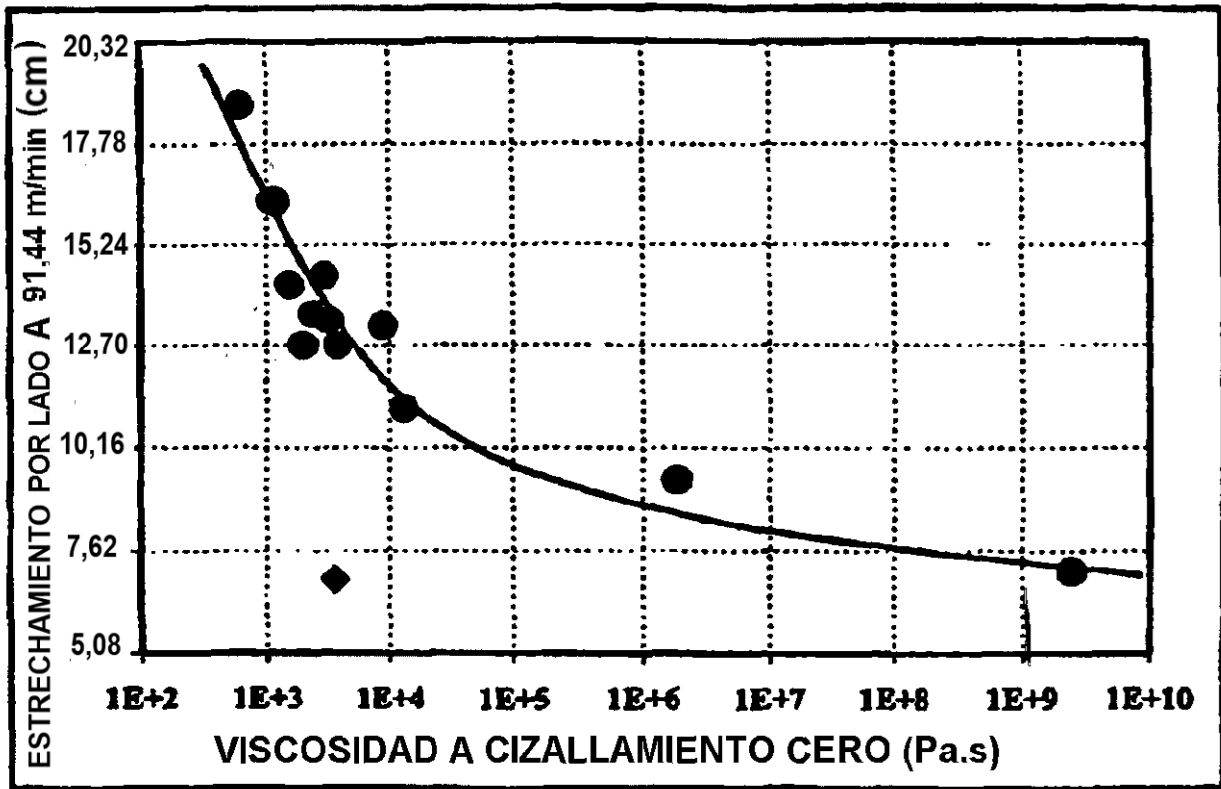
12a



12b



13a



13b

