

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 605 998**

51 Int. Cl.:

C08F 10/00 (2006.01)

C08F 210/02 (2006.01)

C08F 210/16 (2006.01)

C08F 4/659 (2006.01)

C08F 4/6592 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.06.2012 PCT/US2012/041466**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.12.2012 WO12170762**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.06.2012 E 12727091 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.09.2016 EP 2718336**

54 Título: **Composiciones de polímero para aplicaciones de moldeo por soplado**

30 Prioridad:

08.06.2011 US 201113156102

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

17.03.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**YANG, QING;
MCDANIEL, MAX P.;
BEAULIEU, WILLIAM B.;
YU, YOULU y
CRAIN, TONY R.**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 605 998 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 de polímero para aplicaciones de moldeo por soplado.

Campo de la invención

5 La presente descripción se refiere a composiciones poliméricas, más específicamente composiciones de polietileno, y a artículos confeccionados a partir de las mismas.

Antecedentes de la invención

10 Se utilizan composiciones poliméricas, por ejemplo composiciones de polietileno, para producir una amplia variedad de artículos. A menudo, estos artículos están expuestos a numerosas tensiones durante su vida de uso, y esa exposición puede dar lugar a grietas o fracturas que afectan negativamente a la utilidad del artículo. La capacidad de la composición polimérica para resistir al agrietamiento o las fracturas es inversamente proporcional a la densidad de la composición polimérica, lo que plantea al usuario el reto de contrapesar la durabilidad (por ejemplo, la resistencia al agrietamiento o las fracturas) con la densidad del polímero para una aplicación particular. Por tanto, existe una continua necesidad de desarrollar polímeros que, con densidades más elevadas, muestren un alto nivel de resistencia al desarrollo de grietas o fracturas.

15 Compendio de la invención

20 En la presente memoria se describe un polímero que tiene una densidad de desde aproximadamente 0,960 g/cm³ a aproximadamente 0,965 g/cm³ y un índice de fusión de desde aproximadamente 0,2 g/10 min a aproximadamente 0,6 g/10 min, en donde un artículo formado a partir del polímero tiene una resistencia al agrietamiento por tensión ambiental (Y) en donde $Y \geq -75.078.088.945x^4 + 287.612.937.602x^3 - 413.152.026.579x^2 + 263.756.655.421x - 63.139.684.577$ y en donde x es la densidad del polímero.

25 al menos un componente de peso molecular inferior y al menos un componente de peso molecular superior, y que comprende un copolímero de etileno y un comonómero que comprende 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno o combinaciones de los mismos; en donde el polímero comprende una cantidad igual a o menor que aproximadamente 0,5% en moles de comonómero; un componente de peso molecular inferior presente en una cantidad mayor que aproximadamente 60% en peso y menor que aproximadamente 100% en peso; un peso molecular medio en peso (M_w) del componente de peso molecular inferior que varía de aproximadamente 50 kg/mol a aproximadamente 120 kg/mol y un M_w del componente de peso molecular superior que varía de aproximadamente 800 kg/mol a aproximadamente 2.000 kg/mol; un índice de polidispersidad del componente de peso molecular superior de aproximadamente 2 a aproximadamente 4; y una relación de ramificación de cadena corta (SCB, por sus siglas en inglés) para un peso molecular (MW) de 1×10^6 , con respecto a la SCB en el MW máximo del polímero, mayor que aproximadamente 3; y en donde el contenido medio de ramificación de cadena corta de cada fracción de 10% en peso del polímero aumenta con el incremento del peso molecular (MW) en un intervalo de MW mayor que aproximadamente 100 kg/mol.

Breve descripción de los dibujos

35 La Figura 1 es una representación de estructuras de catalizador denominadas MTE- 1 y MTE-2.

La Figura 2 es una representación gráfica de perfiles de distribución de pesos moleculares para las muestras del Ejemplo 1.

La Figura 3 es una gráfica de la viscosidad dinámica en estado fundido en función de la frecuencia para las muestras del Ejemplo 1.

40 La Figura 4 es una gráfica de la resistencia al agrietamiento por tensión ambiental en función de la densidad para las muestras del Ejemplo 1.

Las Figuras 5-7 son gráficas de la distribución de ramificación de cadena corta (SCB) de las muestras del Ejemplo 1.

La Figura 8 es un gráfico de cuadrantes para las muestras del Ejemplo 1.

Descripción detallada

45 Se describen en el presente documento polímeros, composiciones poliméricas, artículos poliméricos y métodos para confeccionarlos. Los polímeros y/o composiciones poliméricas de la presente divulgación pueden comprender polietileno o un copolímero de etileno. Los polímeros y/o composiciones poliméricas descritas en la presente memoria pueden comprender una mezcla de componentes de polímero y dar lugar a un polímero y/o composición polimérica que inesperadamente muestren una resistencia al agrietamiento por tensión ambiental (ESCR, por sus siglas en inglés) incrementada en comparación con un polímero y/o composición polimérica similar en lo demás, con la misma densidad. En lo que sigue, "polímero" se refiere tanto al material obtenido como producto de una reacción de polimerización como a la composición polimérica que comprende el polímero y uno o varios aditivos.

En una realización, se produce un polímero de la presente descripción por cualquier método de polimerización de olefinas, utilizando diversos tipos de reactores de polimerización. En la presente memoria, "reactor de polimerización" incluye cualquier reactor capaz de polimerizar monómeros olefínicos para producir homopolímeros y/o copolímeros. A los homopolímeros y/o copolímeros producidos en el reactor se les puede denominar resina y/o polímeros. Los diversos tipos de reactores incluyen, pero sin limitación, los que se pueden denominar reactores por lotes, en suspensión, en fase gaseosa, en solución, de alta presión, tubulares, autoclaves u otro reactor y/o reactores. Los reactores en fase gaseosa pueden comprender reactores de lecho fluidizado o reactores horizontales por etapas. Los reactores en suspensión pueden comprender bucles verticales y/u horizontales. Los reactores de alta presión pueden comprender autoclaves y/o reactores tubulares. Los tipos de reactor pueden incluir procesos continuos y/o discontinuos. Los procesos continuos pueden utilizar descarga o transferencia intermitente y/o continua del producto. Los procesos también pueden incluir el reciclaje directo, parcial o total, de monómero sin reaccionar, comonómero sin reaccionar, catalizador y/o cocatalizadores, diluyentes y/u otros materiales del proceso de polimerización.

Los sistemas de reactor de polimerización de la presente descripción pueden comprender un tipo de reactor de un sistema o bien múltiples reactores del mismo tipo o diferente, hechos funcionar con cualquier configuración adecuada. La producción de polímeros en múltiples reactores puede incluir varias fases en al menos dos reactores de polimerización separados, interconectados por un sistema de transferencia que haga posible transferir los polímeros resultantes del primer reactor de polimerización al segundo reactor. Como alternativa, la polimerización en múltiples reactores puede incluir la transferencia, ya sea manual o automática, de polímero de un reactor a uno o varios reactores posteriores, para una polimerización adicional. Como alternativa, en un único reactor puede tener lugar una polimerización en varias fases o de varios pasos, en donde se modifican las condiciones de manera que tenga lugar una reacción de polimerización diferente.

Las condiciones de polimerización deseadas en uno de los reactores pueden ser iguales o distintas de las condiciones de funcionamiento de cualesquiera otros reactores implicados en el proceso general de producción del polímero de la presente descripción. Los sistemas de reactores múltiples pueden incluir cualquier combinación de los mismos, entre ellas, pero sin limitación, reactores de recirculación múltiples, reactores en fase gaseosa múltiples, una combinación de reactores de recirculación y en fase gaseosa, reactores de alta presión múltiples o una combinación de reactores de alta presión con reactores de recirculación y/o en fase gaseosa. Los reactores múltiples pueden funcionar en serie o en paralelo. En una realización, se puede emplear cualquier disposición y/o cualquier combinación de reactores para producir el polímero de la presente descripción.

Según una realización, el sistema de reactor de polimerización puede comprender al menos un reactor de recirculación en suspensión. Tales reactores son comunes, y pueden comprender bucles de recirculación verticales u horizontales. Se pueden alimentar en continuo monómero, diluyente, sistema de catalizador y, opcionalmente, cualquier comonómero a un reactor de recirculación en suspensión, donde se produce la polimerización. Generalmente, los procesos continuos pueden comprender la introducción continua de un monómero, un catalizador y/o un diluyente en un reactor de polimerización y la retirada continua desde este reactor de una suspensión que comprende partículas de polímero y el diluyente. Se puede someter a evaporación instantánea (en inglés, "flashing") el efluente del reactor, a fin de eliminar del polímero sólido, el monómero y/o el comonómero los líquidos que comprenden el diluyente. Para este paso de separación se pueden utilizar diversas tecnologías, entre ellas, pero sin limitación, la evaporación instantánea que puede incluir cualquier combinación de aporte de calor y disminución de la presión; la separación por acción ciclónica, ya sea en un ciclón o en un hidrociclón; la separación por centrifugación u otro método de separación adecuado.

Por ejemplo, se describen procedimientos de polimerización en suspensión típicos (también denominados procedimientos formadores de partículas) en las patentes de EE.UU. n.ºs 3.248.179, 4.501.885, 5.565.175, 5.575.979, 6.239.235, 6.262.191 y 6.833.415.

Los diluyentes adecuados utilizados en la polimerización en suspensión incluyen, pero sin limitación, el monómero que se polimeriza e hidrocarburos que sean líquidos en las condiciones de reacción. Los ejemplos de diluyentes adecuados incluyen, pero sin limitación, hidrocarburos tales como propano, ciclohexano, isobutano, n-butano, n-pentano, isopentano, neopentano y n-hexano. Algunas reacciones de polimerización con recirculación pueden producirse en condiciones en masa, donde no se utiliza diluyente. Un ejemplo lo constituye la polimerización de monómero de propileno como se describe en la patente de EE.UU. n.º 5.455.314.

Según otra forma de realización, el reactor de polimerización puede comprender al menos un reactor en fase gaseosa. Tales sistemas pueden emplear una corriente de reciclado continua que contenga uno o más monómeros, que se hace pasar en ciclos de manera continua a través de un lecho fluidizado en presencia del catalizador, en condiciones de polimerización. Se puede retirar del lecho fluidizado una corriente de reciclado y reciclarla de nuevo al reactor. Simultáneamente, se puede retirar producto polímero del reactor y se puede añadir monómero nuevo o fresco para reemplazar el monómero polimerizado. Estos reactores en fase gaseosa pueden comprender un proceso para la polimerización en fase gaseosa de olefinas en varios pasos, en donde se polimerizan en fase gaseosa olefinas en al menos dos zonas de polimerización en fase gaseosa independientes, mientras se alimenta un polímero que contiene catalizador, formado en una primera zona de polimerización, a una segunda zona de polimerización. En las patentes de EE.UU. n.ºs 4.588.790, 5.352.749 y 5.436.304, se describe un tipo de reactor en

fase gaseosa.

5 Según otra realización más, un reactor de polimerización a alta presión puede comprender un reactor tubular o un reactor autoclave. Los reactores tubulares pueden tener varias zonas en donde se añaden monómeros, iniciadores o catalizadores frescos. Se puede arrastrar el monómero con una corriente gaseosa inerte e introducirlo en una zona del reactor. Se pueden arrastrar iniciadores, catalizadores y/o componentes de catalizador con una corriente gaseosa e introducirlos en otra zona del reactor. Se pueden entremezclar las corrientes gaseosas para efectuar la polimerización. Se pueden emplear adecuadamente calor y presión para obtener condiciones óptimas de reacción de polimerización.

10 Según otra realización más, el reactor de polimerización puede comprender un reactor de polimerización en solución en donde se pone en contacto el monómero con la composición de catalizador mediante agitación adecuada u otros medios. Se puede emplear un vehículo que comprenda un diluyente orgánico o bien monómero en exceso. Si se desea, se puede poner en contacto el monómero, en fase de vapor, con el producto de la reacción catalítica, en presencia o ausencia de material líquido. La zona de polimerización se mantiene a temperaturas y presiones que dan como resultado la formación de una disolución del polímero en un medio de reacción. Se puede emplear agitación para conseguir mejor control de temperatura y para mantener uniformes las mezclas de polimerización en toda la zona de polimerización. Se utilizan medios adecuados para disipar el calor exotérmico de la polimerización.

15 Los reactores de polimerización adecuados para la presente descripción pueden comprender además cualquier combinación de al menos un sistema de alimentación de materia prima, al menos un sistema de alimentación para el catalizador o los componentes de catalizador y/o, al menos, un sistema de recuperación del polímero. Los sistemas de reactor adecuados para la presente invención pueden comprender, además, sistemas para purificación del material de alimentación, almacenamiento y preparación de catalizador, extrusión, enfriamiento del reactor, recuperación de polímero, fraccionamiento, reciclaje, almacenamiento, descarga, análisis de laboratorio y control del proceso.

20 Las condiciones que se controlan con vistas a la eficacia de la polimerización y para proporcionar propiedades del polímero incluyen, pero sin limitación, la temperatura, presión, tipo y cantidad de catalizador o cocatalizadores, y las concentraciones de diversos reaccionantes. La temperatura de polimerización puede afectar a la productividad del catalizador, al peso molecular del polímero y a la distribución de pesos moleculares. Pueden ser temperaturas de polimerización adecuadas todas las temperaturas por debajo de la temperatura de despolimerización, conforme a la ecuación de energía libre de Gibbs. Típicamente, esto incluye de aproximadamente 60°C a aproximadamente 280°C, por ejemplo, y/o de aproximadamente 70°C a aproximadamente 110°C, dependiendo del tipo de reactor de polimerización y/o el procedimiento de polimerización.

25 Las presiones adecuadas también variarán en función del reactor y el procedimiento de polimerización. La presión para la polimerización en fase líquida en un reactor de recirculación es, típicamente, inferior a 6895 kPa (1.000 libras por pulgada cuadrada). La presión para la polimerización en fase gaseosa se sitúa, habitualmente, en torno a 1379-3447 kPa (200 a 500 libras por pulgada cuadrada). La polimerización a alta presión en reactores tubulares o autoclaves se lleva generalmente a cabo a, aproximadamente, 137895 a 517106,8 kPa (20.000 a 75.000 libras por pulgada cuadrada). También se puede hacer trabajar los reactores de polimerización en una región supercrítica que generalmente se encuentra a temperaturas y presiones más altas. Trabajar por encima del punto crítico de un diagrama de presión/temperatura (en la fase supercrítica) puede ofrecer ventajas.

30 Se puede controlar la concentración de diversos reactivos para producir polímeros con ciertas propiedades físicas y mecánicas. El producto de uso final propuesto que estará formado por el polímero y el método de formación de dicho producto se pueden modificar para determinar las propiedades deseadas del producto final. Las propiedades mecánicas incluyen, pero sin limitación, resistencia a la tracción, módulo de flexión, resistencia al impacto, fluencia, relajación de la tensión y pruebas de dureza. Las propiedades físicas incluyen, pero sin limitación, densidad, peso molecular, distribución de pesos moleculares, temperatura de fusión, temperatura de transición vítrea, temperatura de cristalización de la masa fundida, densidad, estereorregularidad, crecimiento de fisuras, ramificación de cadena corta, ramificación de cadena larga y mediciones reológicas.

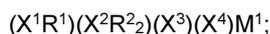
35 En general, las concentraciones de monómero, comonómero, hidrógeno, cocatalizador, modificadores y donantes de electrones son importantes para producir propiedades específicas del polímero. Se puede utilizar el comonómero para controlar la densidad del producto. Se puede utilizar hidrógeno para controlar el peso molecular del producto. Se pueden utilizar cocatalizadores para alquilar, capturar venenos y/o controlar el peso molecular. Se puede minimizar la concentración de venenos, ya que los venenos pueden afectar a las reacciones y/o repercutir de otro modo en las propiedades de producto del polímero. Se pueden utilizar modificadores para controlar las propiedades del producto, y los donantes de electrones pueden afectar a la estereorregularidad.

40 En una realización, un método para preparar un polímero comprende poner en contacto una olefina y/o monómero alfaolefínico con un sistema de catalizador en condiciones adecuadas para la formación de un polímero del tipo descrito en la presente memoria. Se puede emplear cualquier sistema catalizador compatible con, y que pueda producir, un polímero que tenga las características descritas en la presente memoria. Las composiciones de catalizador típicas que se pueden emplear incluyen catalizadores de cromo soportados, catalizadores de

Ziegler-Natta, catalizadores de metaloceno o combinaciones de los mismos.

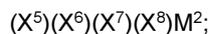
En una realización, una composición de catalizador para producir un polímero del tipo descrito en la presente memoria puede comprender al menos dos compuestos de metaloceno; un activador-soporte y un compuesto organoaluminico. El primer metaloceno se puede utilizar para producir el primer componente, y puede ser un metaloceno tensamente puenteado que contenga un sustituyente que incluya o bien una olefina terminal o bien un sustituyente no olefinico. El segundo metaloceno, que se puede utilizar para producir el segundo componente, generalmente no está puenteado y es más sensible que el primer metaloceno a los reactivos de terminación de cadena, por ejemplo el hidrógeno. En una realización, el primer componente tiene un peso molecular mayor que el segundo componente. Estos compuestos de metaloceno se describen con más detalle, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. n.ºs 7.589.162; 7.517.929; 7.619.047; 7.652.160 y 7.910.763.

En una realización, el primer compuesto de metaloceno tiene la fórmula:



en donde (X^1) es ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo, (X^2) es fluorenilo y (X^1) y (X^2) están conectados por un grupo puenteante disustituido que comprende un átomo enlazado a (X^1) y también a (X^2) , en donde el átomo es carbono o silicio. Un primer sustituyente del grupo puenteante disustituido es un grupo aromático o alifático que tiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono. Un segundo sustituyente del grupo puenteante disustituido puede ser un grupo aromático o alifático que tenga de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, o bien el segundo sustituyente del grupo puenteante disustituido es un grupo alifático insaturado que tiene de 3 a aproximadamente 10 átomos de carbono. R^1 es H o un grupo alifático que tiene de 3 a aproximadamente 10 átomos de carbono. R^2 es H, un grupo alquilo que tiene de 1 a aproximadamente 12 átomos de carbono, o un grupo arilo; (X^3) y (X^4) son cada uno, de manera independiente, 1) un haluro; 2) un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 20 átomos de carbono, H o BH_4 ; 3) un grupo hidrocarbiloóxido, un grupo hidrocarbiloamino o un grupo trihidrocarbilsililo, cualquiera de los cuales tiene hasta 20 átomos de carbono; o bien 4) OBR^A_2 o SO_3R^A , en donde R^A es un grupo alquilo o un grupo arilo, cualquiera de los cuales tiene hasta 12 átomos de carbono; y M^1 es Zr o Hf. El primer sustituyente del grupo puenteante disustituido puede ser un grupo fenilo. El segundo sustituyente del grupo puenteante disustituido puede ser un grupo fenilo, un grupo alquilo, un grupo butenilo, un grupo pentenilo o un grupo hexenilo.

En una realización, el segundo compuesto de metaloceno tiene la fórmula:



en donde (X^5) y (X^6) son cada uno, de manera independiente, un ciclopentadienilo, indenilo, ciclopentadienilo sustituido o un indenilo sustituido, cada sustituyente de (X^5) y (X^6) se selecciona, de manera independiente, de un grupo alquilo lineal o ramificado, o un grupo alqueno lineal o ramificado, en donde el grupo alquilo o grupo alqueno está sin sustituir o sustituido, cualquier sustituyente de (X^5) y (X^6) tiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono; (X^7) y (X^8) son, de manera independiente, 1) un haluro; 2) un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 20 átomos de carbono, H o BH_4 ; 3) un grupo hidrocarbiloóxido, un grupo hidrocarbiloamino o un grupo trihidrocarbilsililo, cualquiera de los cuales tiene hasta 20 átomos de carbono; o bien 4) OBR^A_2 o SO_3R^A , en donde R^A es un grupo alquilo o un grupo arilo, cualquiera de los cuales tiene hasta 12 átomos de carbono; y M^2 es Zr o Hf.

En una realización de la presente descripción, la proporción entre el primer compuesto de metaloceno y el segundo compuesto de metaloceno puede valer de aproximadamente 1:10 a 10:1. Según otros aspectos de la presente descripción, la proporción entre el primer compuesto de metaloceno y el segundo compuesto de metaloceno puede valer de aproximadamente 1:5 a aproximadamente 5:1. Según otros aspectos más de la presente descripción, la proporción entre el primer compuesto de metaloceno y el segundo compuesto de metaloceno puede valer de aproximadamente 1:2 a aproximadamente 2:1.

En un aspecto, el activador-soporte comprende un óxido sólido tratado químicamente. Como alternativa, el activador-soporte puede comprender un mineral de arcilla, una arcilla pilarizada, una arcilla exfoliada, una arcilla exfoliada gelificada dentro de otra matriz de óxido, un mineral de silicato estratificado, un mineral de silicato no estratificado, un mineral de aluminosilicato estratificado, un mineral de aluminosilicato no estratificado, o cualquier combinación de los mismos.

En general, los óxidos sólidos tratados químicamente presentan una acidez intensificada en comparación con el compuesto de óxido sólido sin tratar correspondiente. El óxido sólido tratado químicamente también funciona como activador de catalizador en comparación con el correspondiente óxido sólido sin tratar. Aunque el óxido sólido tratado químicamente activa el o los metalocenos en ausencia de cocatalizadores, no es necesario eliminar los cocatalizadores de la composición de catalizador. La función de activación del activador-soporte se evidencia en la actividad intensificada de la composición de catalizador en su conjunto, en comparación con una composición de catalizador que contenga el correspondiente óxido sólido sin tratar. 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 de organoborato y compuestos iónicos ionizantes.

El óxido sólido tratado químicamente puede comprender un óxido sólido tratado con un anión aceptor de electrones.

Aunque no se pretende quedar atado por la siguiente afirmación, se cree que el tratamiento del óxido sólido con un componente aceptor de electrones aumenta o intensifica la acidez del óxido. Por lo tanto, o bien el activador-soporte presenta una acidez de Lewis o de Brønsted que es típicamente mayor que la fuerza de ácido de Lewis o de Brønsted del óxido sólido no tratado, o bien el activador-soporte tiene un mayor número de sitios ácidos que el óxido sólido no tratado, o ambas cosas. Un método para cuantificar la acidez de los materiales de óxido sólido tratados químicamente y sin tratar consiste en comparar las actividades de polimerización de los óxidos tratados y sin tratar, en reacciones catalizadas por ácido.

Los óxidos sólidos tratados químicamente de la presente descripción se forman generalmente a partir de un óxido sólido inorgánico que presenta comportamiento de ácido de Lewis o de ácido de Brønsted y tiene una porosidad relativamente alta. Se trata químicamente el óxido sólido con un componente aceptor de electrones, típicamente un anión aceptor de electrones, para formar un activador-soporte.

Según un aspecto de la presente descripción, el óxido sólido empleado para preparar el óxido sólido tratado químicamente tiene un volumen de poros mayor que aproximadamente $0,1 \text{ cm}^3/\text{g}$. Según otro aspecto de la presente descripción, el óxido sólido tiene un volumen de poros mayor que aproximadamente $0,5 \text{ cm}^3/\text{g}$. Según otro aspecto más de la presente descripción, el óxido sólido tiene un volumen de poros mayor que aproximadamente $1,0 \text{ cm}^3/\text{g}$.

En otro aspecto, el óxido sólido tiene una superficie específica de aproximadamente $100 \text{ m}^2/\text{g}$ a aproximadamente $1.000 \text{ m}^2/\text{g}$. En otro aspecto más, el óxido sólido tiene una superficie específica de aproximadamente $200 \text{ m}^2/\text{g}$ a aproximadamente $800 \text{ m}^2/\text{g}$. En otro aspecto más de la presente descripción, el óxido sólido tiene una superficie específica de aproximadamente $250 \text{ m}^2/\text{g}$ a aproximadamente $600 \text{ m}^2/\text{g}$.

El óxido sólido tratado químicamente puede comprender un óxido inorgánico sólido que comprenda oxígeno y uno o varios elementos seleccionados de los Grupos 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 o 15 de la tabla periódica, o que comprenda oxígeno y uno o más elementos seleccionados 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). Por ejemplo, el óxido inorgánico puede comprender oxígeno y un elemento, o elementos, seleccionados de Al, B, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, La, Mn, Mo, Ni, Sb, Si, Sn, Sr, Th, Ti, V, W, P, Y, Zn y Zr.

Los ejemplos adecuados de materiales de óxido sólido o compuestos que se pueden utilizar para formar el óxido sólido tratado químicamente incluyen, pero sin limitación, 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 , WO_3 , Y_2O_3 , ZnO , ZrO_2 y similares, incluidos óxidos mixtos de los mismos y combinaciones de los mismos. Por ejemplo, el óxido sólido puede comprender sílice, alúmina, sílice-alúmina, alúmina revestida con sílice, fosfato de aluminio, aluminofosfato, heteropolivoframato, titanía, circonía, magnesia, boria, óxido de cinc, óxidos mixtos de los mismos o cualquier combinación de los mismos.

El óxido sólido de la presente descripción abarca materiales de óxido tales como alúmina, compuestos de "óxido mixto" de los mismos tales como sílice-alúmina, y combinaciones y mezclas de los mismos. Los compuestos de óxido mixto tales como sílice-alúmina pueden ser fases químicas simples o múltiples, con más de un metal combinado con el oxígeno para formar un compuesto de óxido sólido. Los ejemplos de óxidos mixtos que se pueden utilizar en el activador-soporte de la presente descripción incluyen, pero sin limitación, sílice-alúmina, sílice-titanía, sílice-circonía, zeolitas, diversos minerales de arcilla, alúmina-titanía, alúmina-circonía, aluminato de cinc, alúmina-boria, sílice-boria, aluminofosfato-sílice, titanía-circonía y similares. El óxido sólido de la presente descripción también abarca materiales de óxido tales como alúmina revestida con sílice, como se describe en la patente de EE.UU. n.º 7,884,163, cuya descripción se incorpora en su totalidad a la presente memoria por referencia.

El componente aceptor de electrones utilizado para tratar el óxido sólido puede ser cualquier componente que, con el tratamiento, incremente la acidez de Lewis o de Brønsted del óxido sólido (en comparación con el óxido sólido que no ha sido tratado con al menos un anión aceptor de electrones). Según un aspecto de la presente descripción, el componente aceptor de electrones es un anión aceptor de electrones derivado de una sal, un ácido u otro compuesto, por ejemplo un compuesto orgánico volátil, que sirve como fuente o precursor de ese anión. Los ejemplos de aniones aceptores de electrones incluyen, pero sin limitación, sulfato, bisulfato, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fluorosulfato, fluoroborato, fosfato, fluorofosfato, trifluoroacetato, triflato, fluorocirconato, fluorotitanato, fosfovoframato y similares, incluidas mezclas y combinaciones de los mismos. Además, también se pueden emplear en la presente descripción otros compuestos iónicos o no iónicos que sirvan como fuentes de estos aniones aceptores de electrones. En algunos aspectos de la presente descripción se contempla que el anión aceptor de electrones pueda ser, o pueda comprender, fluoruro, cloruro, bromuro, fosfato, triflato, bisulfato o sulfato, y similares, o cualquier combinación de los mismos. En otros aspectos, el anión aceptor de electrones puede comprender sulfato, bisulfato, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fluorosulfato, fluoroborato, fosfato, fluorofosfato, trifluoroacetato, triflato, fluorocirconato, fluorotitanato y similares, o cualquier combinación de los mismos.

Así, por ejemplo, el activador-soporte (por ejemplo, óxido sólido tratado químicamente) utilizado en las composiciones de catalizador puede ser, o puede comprender, alúmina fluorurada, alúmina clorurada, alúmina

bromurada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorurada, sílice-alúmina clorurada, sílice-alúmina bromurada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-circonia fluorurada, sílice-circonia clorurada, sílice-circonia bromurada, sílice-circonia sulfatada, sílice-titania fluorurada, alúmina revestida con sílice, fluorurada, alúmina revestida con sílice, sulfatada, alúmina revestida con sílice, fosfatada, y similares o combinaciones de las mismas. En un aspecto, el activador-soporte puede ser, o puede comprender, alúmina fluorurada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorurada, sílice-alúmina sulfatada, alúmina revestida de sílice, fluorurada, alúmina revestida de sílice, sulfatada, alúmina revestida de sílice, fosfatada, y similares o cualquier combinación de las mismas. En otro aspecto, el activador-soporte comprende alúmina fluorurada; como alternativa, comprende alúmina clorurada; como alternativa, comprende alúmina sulfatada; como alternativa, comprende sílice-alúmina fluorurada; como alternativa, comprende sílice-alúmina sulfatada; como alternativa, comprende sílice-circonia fluorurada; como alternativa, comprende sílice-circonia clorurada o, como alternativa, comprende alúmina revestida con sílice, fluorurada.

Cuando el componente aceptor de electrones comprende una sal de un anión aceptor de electrones, el contraión o catión de esa sal se puede seleccionar de cualquier catión que permita que la sal revierta o se descomponga de vuelta hacia el ácido durante la calcinación. Los factores que determinan la idoneidad de una sal en particular para servir como una fuente de anión aceptor de electrones incluyen, pero sin limitación, la solubilidad de la sal en el disolvente deseado, la ausencia de reactividad adversa del catión, los efectos de emparejamiento iónico entre el catión y el anión, las propiedades higroscópicas que el catión imparte a la sal, y similares, y la estabilidad térmica del anión. Los ejemplos de cationes adecuados en la sal del anión aceptor de electrones incluyen, pero sin limitación, amonio, trialkilamonio, tetraalkilamonio, tetraalkilfosfonio, H^+ , $[H(OEt)_2]^+$ y similares.

Además, se pueden emplear combinaciones de uno o varios aniones aceptores de electrones distintos, en proporciones variables, para ajustar al nivel deseado la acidez específica del activador-soporte. Se pueden poner en contacto con el material de óxido combinaciones de componentes aceptores de electrones, de forma simultánea o de forma individual, y en cualquier orden que proporcione la deseada acidez al óxido sólido tratado químicamente. Por ejemplo, un aspecto de la presente descripción reside en emplear dos o más compuestos fuentes de anión aceptor de electrones, en dos o más pasos de contacto separados.

Por tanto, un ejemplo de un procedimiento de este tipo, mediante el cual se prepara un óxido sólido tratado químicamente, es el siguiente: se pone en contacto un óxido sólido seleccionado, o combinación de óxidos sólidos, con un primer compuesto fuente de anión aceptor de electrones, para formar una primera mezcla; se calcina esta primera mezcla y después se pone en contacto con un segundo compuesto fuente de anión aceptor de electrones, para formar una segunda mezcla; después se calcina la segunda mezcla, para formar un óxido sólido tratado. En un procedimiento de este tipo, el primer y segundo compuestos fuente de anión aceptor de electrones pueden ser compuestos iguales o diferentes.

Según otro aspecto de la presente descripción, el óxido sólido químicamente tratado comprende un material de óxido inorgánico sólido, un material de óxido mixto o una combinación de materiales de óxido inorgánico, que se trata químicamente con un componente aceptor de electrones y, opcionalmente, se trata con una fuente de metal, que incluye sales metálicas, iones metálicos u otros compuestos que contienen metal. Los ejemplos no limitantes del metal o ion metálico incluyen cinc, níquel, vanadio, titanio, plata, cobre, galio, estaño, wolframio, molibdeno, circonio y similares, o combinaciones de los mismos. Los ejemplos de óxidos sólidos tratados químicamente que contienen un metal o ion metálico incluyen, pero sin limitación, alúmina impregnada con cinc, clorurada, alúmina impregnada con titanio, fluorurada, alúmina impregnada con cinc, fluorurada, sílice-alúmina impregnada con cinc, clorurada, sílice-alúmina impregnada con cinc, fluorurada, alúmina impregnada con cinc, sulfatada, aluminato de cinc, clorurado, aluminato de cinc, fluorurado, aluminato de cinc, sulfatado, alúmina revestida con sílice, tratada con ácido hexafluorotitanico, alúmina revestida con sílice, tratada con cinc y luego fluorurada, y similares o cualquier combinación de los mismos.

Se puede utilizar cualquier método para impregnar con un metal el material de óxido sólido. El método mediante el cual se pone en contacto el óxido con una fuente de metal, típicamente una sal o compuesto que contienen metal, puede incluir, pero sin limitación, gelificación, cogelificación, impregnación de un compuesto sobre otro, y similares. Si se desea, se añade o se impregna el compuesto que contiene metal sobre el óxido sólido en forma de disolución, y posteriormente se convierte, por calcinación, en el metal soportado. En consecuencia, el óxido inorgánico sólido puede comprender además un metal seleccionado de cinc, titanio, níquel, vanadio, plata, cobre, galio, estaño, wolframio, molibdeno y similares, o combinaciones de estos metales. Por ejemplo, a menudo se usa el cinc para impregnar el óxido sólido porque puede proporcionar actividad de catalizador mejorada, con bajo coste.

El óxido sólido se puede tratar con sales metálicas o compuestos que contienen metal antes, después o al mismo tiempo que se trate el óxido sólido con el anión aceptor de electrones. Después de cualquier método de puesta en contacto, típicamente se calcina la mezcla de compuesto sólido, anión aceptor de electrones e ion metálico que se ha puesto en contacto. Como alternativa, se ponen en contacto y se calcinan simultáneamente un material de óxido sólido, una fuente de anión aceptor de electrones y la sal metálica o compuesto que contiene metal.

Se utilizan diversos procedimientos para formar el óxido sólido tratado químicamente útil en la presente descripción. El óxido sólido tratado químicamente puede comprender el producto de puesta en contacto de uno o más óxidos sólidos con una o más fuentes de aniones aceptores de electrones. No se requiere que el óxido sólido esté

calcinado antes de ponerlo en contacto con la fuente de anión aceptor de electrones. Típicamente se calcina el producto de puesta en contacto durante o después de que se haya puesto en contacto el óxido sólido con la fuente de anión aceptor de electrones. El óxido sólido puede estar calcinado o sin calcinar. Se han descrito diversos procedimientos para preparar activadores-soportes de óxido sólido que se pueden utilizar en la presente descripción. Por ejemplo, se describen tales métodos en las patentes de EE.UU. n.ºs 6.107.230; 6.165.929; 6.294.494; 6.300.271; 6.316.553; 6.355.594; 6.376.415; 6.388.017; 6.391.816; 6.395.666; 6.524.987; 6.548.441; 6.548.442; 6.576.583; 6.613.712; 6.632.894; 6.667.274 y 6.750.302.

Según un aspecto de la presente descripción, el material de óxido sólido se trata químicamente poniéndolo en contacto con un componente aceptor de electrones, típicamente una fuente de anión aceptor de electrones. Además, opcionalmente se trata químicamente el material de óxido sólido con un ion metálico, y luego se calcina para formar un óxido sólido químicamente tratado que contiene metal o está impregnado con metal. Según otro aspecto de la presente descripción, el material de óxido sólido y la fuente de anión aceptor de electrones se ponen en contacto y se calcinan simultáneamente.

El método mediante el cual se pone en contacto el óxido con el componente aceptor de electrones, típicamente una sal o un ácido de un anión aceptor de electrones, puede incluir, pero sin limitación, gelificación, cogelificación, impregnación de un compuesto sobre otro, y similares. Así, después de cualquier método de puesta en contacto, se calcina la mezcla puesta en contacto de óxido sólido, anión aceptor de electrones e ion metálico opcional.

El activador-soporte de óxido sólido (es decir, óxido sólido químicamente tratado) se puede producir, por tanto, mediante un procedimiento que comprende:

- (1) poner en contacto un óxido sólido (u óxidos sólidos) con un compuesto (o compuestos) fuente de anión aceptor de electrones para formar una primera mezcla; y
- (2) calcinar la primera mezcla para formar el activador-soporte de óxido sólido.

Según otro aspecto de la presente descripción, el activador-soporte de óxido sólido (óxido sólido tratado químicamente) se produce mediante un procedimiento que comprende:

- (1) poner en contacto un óxido sólido (o óxidos sólidos) con un primer compuesto fuente de anión aceptor de electrones para formar una primera mezcla;
- (2) calcinar la primera mezcla para producir una primera mezcla calcinada;
- (3) poner en contacto la primera mezcla calcinada con un segundo compuesto fuente de anión aceptor de electrones para formar una segunda mezcla; y
- (4) calcinar la segunda mezcla para formar el activador-soporte de óxido sólido.

Según otro aspecto más de la presente descripción, el óxido sólido tratado químicamente se produce o se forma poniendo en contacto el óxido sólido con el compuesto fuente de anión aceptor de electrones, en donde el compuesto de óxido sólido se calcina antes, durante o después de ponerlo en contacto con la fuente de anión aceptor de electrones, y donde hay una ausencia sustancial de aluminosanos, compuestos de organoboro o de organoborato, y compuestos iónicos ionizantes.

La calcinación del óxido sólido tratado se lleva a cabo generalmente en una atmósfera ambiente, típicamente en una atmósfera ambiente seca, a una temperatura de aproximadamente 200°C a aproximadamente 900°C, y durante un tiempo de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 100 horas. La calcinación se puede llevar a cabo a una temperatura de aproximadamente 300°C a aproximadamente 800°C o, como alternativa, a una temperatura de aproximadamente 400°C a aproximadamente 700°C. La calcinación se puede llevar a cabo durante un tiempo de aproximadamente 30 minutos a aproximadamente 50 horas, o de aproximadamente 1 hora a aproximadamente 15 horas. Así, por ejemplo, la calcinación se puede llevar a cabo durante un tiempo de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 horas a una temperatura de aproximadamente 350°C a aproximadamente 550°C. Durante la calcinación se puede emplear cualquier atmósfera ambiente adecuada. En general, la calcinación se lleva a cabo en una atmósfera oxidante, por ejemplo aire. Como alternativa, se puede utilizar una atmósfera inerte, por ejemplo nitrógeno o argón, o una atmósfera reductora, por ejemplo hidrógeno o monóxido de carbono.

Según un aspecto de la presente descripción, se trata el material de óxido sólido con una fuente de ion haluro, ion sulfato o una combinación de aniones, opcionalmente se trata con un ion metálico, y luego se calcina para proporcionar el óxido sólido químicamente tratado, en forma de un sólido en partículas. Por ejemplo, se puede tratar el material de óxido sólido con una fuente de sulfato (denominada un "agente sulfatante"), una fuente de ion cloruro (denominada un "agente clorurante"), una fuente de ion fluoruro (denominada un "agente fluorurante") o una combinación de los mismos, y calcinarlo para proporcionar el activador óxido sólido. Los activadores-soportes ácidos útiles incluyen, pero sin limitación, alúmina bromurada, alúmina clorurada, alúmina fluorurada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina bromurada, sílice-alúmina clorurada, sílice-alúmina fluorurada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-circonia bromurada, sílice-circonia clorurada, sílice-circonia fluorurada, sílice-circonia sulfatada, sílice-titania fluorurada, alúmina tratada con ácido hexafluorotitanico, alúmina revestida con sílice, tratada con ácido hexafluorotitanico, sílice-alúmina tratada con ácido hexafluorocircónico, sílice-alúmina tratada con ácido trifluoroacético, boria-alúmina fluorurada, sílice tratada con ácido tetrafluorobórico, alúmina tratada con ácido tetrafluorobórico, alúmina tratada con ácido hexafluorofosfónico, una arcilla pilarizada, por ejemplo una montmorillonita pilarizada, opcionalmente tratada con fluoruro, cloruro o sulfato; alúmina fosfatada u otros aluminofosfatos opcionalmente tratados con sulfato, fluoruro

o cloruro; o cualquier combinación de lo anterior. Además, cualquiera de estos activadores-soportes se puede tratar opcionalmente con un ion metálico.

5 El óxido sólido tratado químicamente puede comprender un óxido sólido fluorurado en forma de un sólido en partículas. Se puede formar el óxido sólido fluorurado mediante la puesta en contacto de un óxido sólido con un agente fluorurante. Se puede añadir el ion fluoruro al óxido mediante la formación de una suspensión del óxido en un disolvente adecuado tal como alcohol o agua, incluidos, pero sin limitación, los alcoholes de uno a tres carbonos debido a su volatilidad y baja tensión superficial. Los ejemplos de agentes fluorurantes adecuados incluyen, pero sin limitación, ácido fluorhídrico (HF), fluoruro de amonio (NH_4F), bifluoruro de amonio (NH_4HF_2), tetrafluoroborato de amonio (NH_4BF_4), silicofluoruro (hexafluorosilicato) de amonio ($(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$), hexafluorofosfato de amonio (NH_4PF_6), ácido hexafluorotitanico (H_2TiF_6), hexafluorotitanato de amonio ($(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$), ácido hexafluorocircónico (H_2ZrF_6), AlF_3 , NH_4AlF_4 , análogos de los mismos y combinaciones de los mismos. También se pueden utilizar ácido triflico y triflato de amonio. Por ejemplo, se puede utilizar como agente fluorurante el bifluoruro de amonio (NH_4HF_2), debido a su facilidad de uso y su disponibilidad.

15 Si se desea, durante la etapa de calcinación se trata el óxido sólido con un agente fluorurante. Se puede utilizar cualquier agente fluorurante capaz de entrar íntimamente en contacto con el óxido sólido durante el paso de calcinación. Por ejemplo, además de los agentes fluorurantes descritos en lo que antecede, se pueden utilizar agentes fluorurantes orgánicos volátiles. Los ejemplos de agentes fluorurantes orgánicos volátiles útiles en este aspecto de la descripción incluyen, pero sin limitación, freones, perfluorohexano, perfluorobenceno, fluorometano, trifluoroetanol y similares, y combinaciones de los mismos. Generalmente, las temperaturas de calcinación deben ser lo suficientemente elevadas como para descomponer el compuesto y liberar fluoruro. También se pueden utilizar fluoruro de hidrógeno (HF) gaseoso o el mismo flúor (F_2) con el óxido sólido si se fluorura durante la calcinación. También se pueden emplear tetrafluoruro de silicio (SiF_4) y compuestos que contienen tetrafluoroborato (BF_4). Un método conveniente para poner en contacto el óxido sólido con el agente fluorurante consiste en vaporizar un agente fluorurante en una corriente de gas utilizada para fluidificar el óxido sólido durante la calcinación.

25 De manera análoga, en otro aspecto de la presente descripción, el óxido sólido químicamente tratado comprende un óxido sólido clorurado en forma de un sólido en partículas. El óxido sólido clorurado se forma poniendo en contacto un óxido sólido con un agente clorurante. El ion cloruro se puede agregar al óxido mediante la formación de una suspensión del óxido en un disolvente adecuado. Se puede tratar el óxido sólido con un agente clorurante durante el paso de calcinación. Se puede utilizar cualquier agente clorurante capaz de servir como fuente de cloruro y entrar íntimamente en contacto con el óxido durante el paso de calcinación, por ejemplo SiCl_4 , SiMe_2Cl_2 , TiCl_4 , BCl_3 y similares, incluidas mezclas de los mismos. Se pueden utilizar agentes clorurantes orgánicos volátiles. Los ejemplos de agentes clorurantes orgánicos volátiles adecuados incluyen, pero sin limitación, ciertos freones, perclorobenceno, clorometano, diclorometano, cloroformo, tetracloruro de carbono, tricloroetanol y similares, o cualquier combinación de los mismos. También se pueden utilizar cloruro de hidrógeno gaseoso o el propio cloro con el óxido sólido durante la calcinación. Un método conveniente para poner en contacto el óxido con el agente clorurante consiste en vaporizar un agente clorurante en una corriente gaseosa utilizada para fluidificar el óxido sólido durante la calcinación.

40 La cantidad de ion fluoruro o cloruro presente antes de calcinar el óxido sólido va generalmente de aproximadamente 1 a aproximadamente 50% en peso, donde el porcentaje en peso está basado en el peso del óxido sólido, por ejemplo sílice-alúmina, antes de la calcinación. Según otro aspecto de la presente descripción, la cantidad de ion fluoruro o cloruro presente antes de calcinar el óxido sólido va de aproximadamente 1 a aproximadamente 25% en peso, y según otro aspecto de la presente descripción, de aproximadamente 2 a aproximadamente 20% en peso. Según otro aspecto más de la presente descripción, la cantidad de ion fluoruro o cloruro presente antes de calcinar el óxido sólido va de aproximadamente 4 a aproximadamente 10% en peso. Una vez impregnado con haluro, se puede secar el óxido halurado, mediante cualquier método adecuado, entre ellos, pero sin limitación, filtración por succión seguida de evaporación, secado al vacío, secado por pulverización y similares, aunque también es posible iniciar el paso de calcinación inmediatamente sin secar el óxido sólido impregnado.

50 La sílice-alúmina utilizada para preparar la sílice-alúmina tratada tiene típicamente un volumen de poros mayor que aproximadamente $0,5 \text{ cm}^3/\text{g}$. Según un aspecto de la presente descripción, el volumen de poros es mayor que aproximadamente $0,8 \text{ cm}^3/\text{g}$ y, según otro aspecto de la presente descripción, mayor que aproximadamente $1,0 \text{ cm}^3/\text{g}$. Además, la sílice-alúmina tiene generalmente una superficie específica mayor que aproximadamente $100 \text{ m}^2/\text{g}$. Según otro aspecto de la presente descripción, la superficie específica es mayor que aproximadamente $250 \text{ m}^2/\text{g}$. Sin embargo, en otro aspecto, la superficie específica es mayor que aproximadamente $350 \text{ m}^2/\text{g}$.

55 La sílice-alúmina utilizada en la presente descripción tiene típicamente un contenido de alúmina de aproximadamente 5 a aproximadamente 95% en peso. Según un aspecto de la presente descripción, el contenido de alúmina de la sílice-alúmina va de aproximadamente 5 a aproximadamente 50%, o de aproximadamente 8% a aproximadamente 30%, de alúmina en peso. En otro aspecto, se pueden emplear compuestos de sílice-alúmina con alto contenido de alúmina, en donde el contenido de alúmina de estos compuestos de sílice-alúmina abarca típicamente de aproximadamente 60% a aproximadamente 90%, o de aproximadamente 65% a aproximadamente 80%, de alúmina en peso. Según otro aspecto más de la presente descripción, el componente de óxido sólido

comprende alúmina sin sílice y, según otro aspecto de la presente descripción, el componente de óxido sólido comprende sílice sin alúmina.

El óxido sólido sulfatado comprende sulfato y un componente de óxido sólido, por ejemplo alúmina o sílice-alúmina, en forma de sólido en partículas. Opcionalmente, se trata adicionalmente con un ion metálico el óxido sulfatado de manera que el óxido sulfatado calcinado comprenda un metal. Según un aspecto de la presente descripción, el óxido sólido sulfatado comprende sulfato y alúmina. En algunos casos, la alúmina sulfatada se forma mediante un procedimiento en el cual se trata la alúmina con una fuente de sulfato, por ejemplo ácido sulfúrico o una sal de sulfato tal como sulfato de amonio. Este procedimiento se lleva generalmente a cabo mediante la formación de una suspensión de la alúmina en un disolvente adecuado, por ejemplo alcohol o agua, al que se ha añadido la concentración deseada de agente sulfatante. Los disolventes orgánicos adecuados incluyen, pero sin limitación, los alcoholes de uno a tres carbonos debido a su volatilidad y baja tensión superficial.

Según un aspecto de la presente descripción, la cantidad de ion sulfato presente antes de la calcinación va de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 100 partes en peso de ion sulfato por aproximadamente 100 partes en peso de óxido sólido. Según otro aspecto de la presente descripción, la cantidad de ion sulfato presente antes de la calcinación va de aproximadamente 1 a aproximadamente 50 partes en peso de ion sulfato por aproximadamente 100 partes en peso de óxido sólido y, según otro aspecto más de la presente descripción, de aproximadamente 5 a aproximadamente 30 partes en peso de ion sulfato por aproximadamente 100 partes en peso de óxido sólido. Estas proporciones en peso se basan en el peso del óxido sólido antes de la calcinación. Una vez impregnado con sulfato, se puede secar por cualquier método adecuado el óxido sulfatado, lo que incluye, pero sin limitación, filtración por succión seguida de evaporación, secado al vacío, secado por pulverización y similares, aunque también es posible comenzar inmediatamente el paso de calcinación.

Según otro aspecto de la presente descripción, el activador-soporte utilizado en la preparación de las composiciones de catalizador de la presente descripción comprende un soporte-activador al que se puede someter a intercambio iónico, que incluye, pero sin limitación, compuestos o minerales de silicato y aluminosilicato, ya sea con estructuras estratificadas o sin estratificar, y combinaciones de los mismos. En otro aspecto de la presente descripción, se utilizan como activadores-soportes aluminosilicatos estratificados que se pueden someter a intercambio iónico, tales como arcillas pilarizadas. Cuando el activador-soporte ácido comprende un activador-soporte que se puede someter a intercambio iónico, opcionalmente se le puede tratar con al menos un anión aceptor de electrones tal como los descritos en la presente memoria, aunque típicamente no se trata con un anión aceptor de electrones al activador-soporte que se puede someter a intercambio iónico.

Según otro aspecto de la presente descripción, el activador-soporte de la presente descripción comprende minerales de arcilla que poseen cationes intercambiables y capas capaces de expandirse. Los activadores-soportes de mineral de arcilla típicos incluyen, pero sin limitación, aluminosilicatos que se pueden someter a intercambio iónico, estratificados, tales como arcillas pilarizadas. Aunque se utiliza el término "soporte", no se pretende que se interprete como un componente inerte de la composición de catalizador, sino más bien debe ser considerado una parte activa de la composición de catalizador, debido a su asociación íntima con el componente de metaloceno.

Según otro aspecto de la presente descripción, los materiales de arcilla de la presente descripción abarcan materiales, ya sea en su estado natural o que han sido tratados con diversos iones mediante humectación, intercambio iónico o pilarización. Típicamente, el activador-soporte de material de arcilla de la presente descripción comprende arcillas que han sido sometidas a intercambio iónico con cationes de gran tamaño, entre ellos cationes de complejo metálico polinucleares, de carga elevada. Sin embargo, los activadores-soportes de material de arcilla de la presente descripción también incluyen arcillas que han sido sometidas a intercambio iónico con sales simples, entre ellas, pero sin limitación, sales de Al(III), Fe(II), Fe(III) y Zn(II) con ligandos tales como haluro, acetato, sulfato, nitrato o nitrito.

Según otro aspecto de la presente descripción, el activador-soporte comprende una arcilla pilarizada. Se utiliza el término "arcilla pilarizada" para referirse a materiales de arcilla que han sido sometidos a intercambio iónico con cationes de complejo metálico de gran tamaño, típicamente polinucleares, de carga elevada. Los ejemplos de tales iones incluyen, pero sin limitación, iones de Keggin que pueden tener, por ejemplo, carga 7⁺, diversos polioxometalatos y otros iones de gran tamaño. Así, el término "pilarización" se refiere a una simple reacción de intercambio en la que se reemplazan los cationes intercambiables de un material de arcilla con iones grandes, de carga elevada, tales como iones de Keggin. Después se inmovilizan estos cationes poliméricos dentro de las intercapas de la arcilla y, cuando se calcina, se convierten en "pilares" de óxido metálico que efectivamente soportan las capas de arcilla como estructuras a modo de columna. Por lo tanto, después de haber secado y calcinado la arcilla para producir los pilares de apoyo entre las capas de arcilla, se mantiene la estructura reticular expandida y se incrementa la porosidad. Los poros resultantes pueden variar en forma y tamaño, en función del material de pilarización y del material de arcilla de partida utilizada. Se encuentran ejemplos de pilarización y de arcillas pilarizadas en: T.J. Pinnavaia, Science 220 (4595), 365-371 (1983); J.M. Thomas, Intercalation Chemistry, (compilado por S. Whittington y A. Jacobson) cap. 3, págs. 55-99, Academic Press, Inc., (1972); patentes de EE.UU. n.ºs 4.452.910; 5.376.611 y 4.060.480.

El proceso de pilarización utiliza minerales de arcilla que tienen cationes intercambiables y capas capaces de

expandirse. Se puede utilizar cualquier arcilla pilarizada que pueda mejorar la polimerización de olefinas en la composición de catalizador de la presente descripción. Por tanto, los minerales de arcilla adecuados para pilarización incluyen, pero sin limitación, alofanas; esmectitas, tanto dioctaédricas (Al) como trioctaédricas (Mg), y derivados de las mismas tales como montmorillonitas (bentonitas), nontronitas, hectoritas o laponitas; halloisitas; vermiculitas; micas; fluoromicas; cloritas; arcillas de capas mixtas; las arcillas fibrosas, que incluyen, pero sin limitación, sepiolitas, atapulgitas y paligorskitas; una arcilla serpentina; illita; laponita; saponita y cualquier combinación de las mismas. En un aspecto, el activador-soporte de arcilla pilarizada comprende bentonita o montmorillonita. El componente principal de la bentonita es la montmorillonita.

Si se desea, se puede tratar previamente la arcilla pilarizada. Por ejemplo, se trata previamente una bentonita pilarizada por secado a aproximadamente 300°C bajo una atmósfera inerte, típicamente nitrógeno seco, durante aproximadamente 3 horas, antes de añadirla al reactor de polimerización. Aunque en este caso se describe un tratamiento previo ilustrativo, se debe entender que el precalentamiento se puede llevar a cabo a otras muchas temperaturas y durante otros muchos tiempos, entre ellos cualquier combinación de pasos de temperatura y tiempo, todo lo cual está comprendido por la presente descripción.

El activador-soporte utilizado para preparar las composiciones de catalizador de la presente descripción se puede combinar con otros materiales de soporte inorgánicos, entre ellos, pero sin limitación, zeolitas, óxidos inorgánicos, óxidos inorgánicos fosfatados y similares. En un aspecto, los materiales de soporte típicos que se utilizan incluyen, pero sin limitación, sílice, sílice-alúmina, alúmina, titania, circonia, magnesia, boria, toria, aluminofosfato, fosfato de aluminio, sílice-titania, sílice/titania coprecipitada, mezclas de los mismos o cualquier combinación de los mismos.

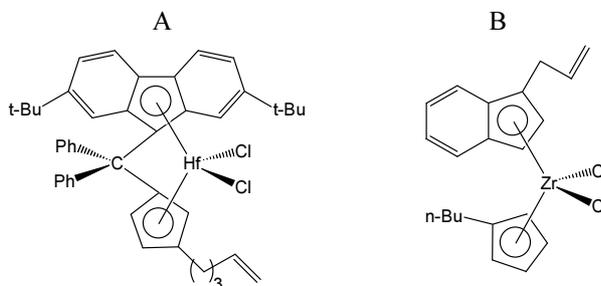
El procedimiento para preparar estos activadores-soportes puede incluir precipitación, coprecipitación, impregnación, gelificación, gelificación de poros, calcinación (hasta a 900°C), secado por pulverización, secado instantáneo (en inglés "flash-drying"), secado rotatorio y calcinación, molienda, tamizado y operaciones similares.

En una realización, el compuesto organoaluminico utilizado con la presente descripción puede tener la fórmula:



en donde (R³) es un grupo alifático que tiene de 2 a aproximadamente 6 átomos de carbono. En algunos casos, (R³) es etilo, propilo, butilo, hexilo o isobutilo.

En una realización, los catalizadores se eligen de compuestos como los representados por las estructuras químicas A y B con alúmina fluorurada como activador-soporte y con triisobutilaluminio (TIBA) como cocatalizador.



En una realización, se polimeriza un monómero (por ejemplo, etileno) utilizando las metodologías descritas en la presente memoria para producir un polímero del tipo descrito en la presente memoria. El polímero puede comprender un homopolímero, un copolímero y/o combinaciones de los mismos. En una realización, el polímero es un copolímero que comprende etileno y uno o más comonómeros tales como, por ejemplo, alfaolefinas. Los ejemplos de comonómeros adecuados incluyen, pero sin limitación, hidrocarburos insaturados que tienen de 3 a 20 átomos de carbono, tales como propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 3-metil-1-buteno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno y mezclas de los mismos. En una realización, el comonómero es 1-hexeno. En una realización, el comonómero puede estar presente en el polímero en una cantidad igual a o menor que aproximadamente 0,5% en moles, como alternativa, menor que aproximadamente 0,4 % en moles, como alternativa, menor que aproximadamente 0,3% en moles o, como alternativa, menor que aproximadamente 0,2% en moles.

El polímero puede incluir otros aditivos. Los ejemplos de aditivos incluyen, pero sin limitación, agentes antiestáticos, colorantes, estabilizantes, nucleadores, modificadores de la superficie, pigmentos, agentes de deslizamiento, antibloqueantes, conferidores de pegajosidad, coadyuvantes para la elaboración del polímero y combinaciones de los mismos. Estos aditivos se pueden utilizar individualmente o en combinación, y se pueden incluir en el polímero antes, durante o después de la preparación del polímero tal como se describe en la presente memoria. Estos aditivos se pueden añadir en cualquier cantidad adecuada para satisfacer algunas necesidades del usuario y/o del proceso. Como un experto normal en la técnica podrá comprender, los aditivos se pueden seleccionar e incluir en cantidades que satisfagan las necesidades del usuario y/o del proceso, mientras no afecten perjudicialmente a las

propiedades ventajosas de las composiciones descritas. Estos aditivos se pueden añadir mediante cualquier técnica adecuada, por ejemplo durante un paso de extrusión o combinación, por ejemplo durante la granulación o la elaboración subsiguiente para proporcionar un artículo de uso final.

5 Un polímero del tipo descrito en la presente memoria puede ser de cualquier modalidad. En la presente memoria, la "modalidad" de un polímero se refiere a la forma de su curva de distribución de pesos moleculares, es decir, el aspecto de la gráfica de las fracciones en peso de polímero en función de su peso molecular. Una "fracción en peso de polímero" se refiere a la fracción en peso de las moléculas de un tamaño dado. A un polímero que tiene una curva de distribución de pesos moleculares que muestra un único pico se le puede denominar polímero unimodal, a un polímero que tiene una curva que muestra dos picos distintos se le puede denominar polímero bimodal, a un polímero que tiene una curva que muestra tres picos distintos se le puede denominar polímero trimodal, etc. A los polímeros que tienen curvas de distribución de peso molecular que muestran más de un pico se les puede denominar colectivamente polímeros multimodales.

15 Un polímero del tipo descrito en la presente memoria puede tener dos o más componentes que pueden ser distinguibles entre sí, por ejemplo basándose en su composición individual y/o distribución de pesos moleculares. Se puede preparar una curva de distribución de pesos moleculares para cada componente individual del polímero. Por ejemplo, la curva de distribución de pesos moleculares de los componentes individuales del polímero puede presentar un único pico y, por tanto, puede ser unimodal. Se pueden superponer en una gráfica común las curvas de distribución de pesos moleculares para los componentes individuales, con el objeto de formar la curva de distribución de pesos moleculares para el polímero en su conjunto. Por ejemplo, la superposición de las curvas de distribución de pesos moleculares de los componentes individuales puede mostrar un único pico que esté ensanchado en comparación con las curvas para los componentes individuales correspondientes a las fracciones de polímero que tienen distribuciones de pesos moleculares distintas, pero que se superponen. En una realización alternativa, al superponer las curvas de distribución de pesos moleculares para los componentes individuales del polímero, el perfil resultante muestra n picos distintos que corresponden a n componentes de polímero con distintas distribuciones de peso molecular. Tales composiciones pueden tener la modalidad correlacionada con el número de picos distintos en el perfil de distribución de pesos moleculares. Por ejemplo, un polímero bimodal puede mostrar dos picos distintos correspondientes a dos componentes individuales, mientras que una composición polimérica trimodal puede mostrar tres picos distintos correspondientes a tres componentes poliméricos individuales.

30 En un aspecto, el polímero comprende un primer componente y un segundo componente. El primer componente puede tener un peso molecular mayor con respecto al segundo componente, y en lo que sigue se describen los componentes como un componente de peso molecular superior (HMW, por sus siglas en inglés) y un componente de peso molecular inferior (LMW). En una realización, el componente de LMW está presente en el polímero en una cantidad en el intervalo de más de aproximadamente 60 por ciento en peso (% en peso) a menos de aproximadamente 100% en peso, basado en el peso total de la composición de polímero; como alternativa, de más de aproximadamente 70% en peso a menos de aproximadamente 100% en peso o, como alternativa, de más de aproximadamente 80% en peso a menos de aproximadamente 100 en peso, estando la cantidad restante compuesta esencialmente por el componente de HMW. En la presente memoria, se define "estando la cantidad restante compuesta esencialmente por el componente de HMW" en el sentido de que la cantidad de polímero que queda, una vez se descuenta el componente de LMW, se compone en más de aproximadamente 95, 96, 97, 98, 99 o 99,5% en peso, de componente de HMW. Por ejemplo, si el polímero comprende 80% en peso de componente de LMW, entonces más de aproximadamente 95% del restante 20% en peso del polímero es el componente de HMW.

45 En una realización, el componente de LMW tiene un peso molecular medio en peso (M_w) de mayor que 40 kg/mol; alternativamente mayor que aproximadamente 50 kg/mol; alternativamente mayor que aproximadamente 60 kg/mol; o alternativamente de aproximadamente 50 kg/mol a aproximadamente 120 kg/mol, mientras que el componente de HMW tiene un M_w de más de aproximadamente 800 kg/mol; alternativamente mayor que aproximadamente 900 kg/mol; alternativamente mayor que aproximadamente 1000 kg/mol; o alternativamente de aproximadamente 800 kg/mol a aproximadamente 2000 kg/mol. El peso molecular medio en peso describe la distribución de pesos moleculares de una composición de polímero, y se calcula según la ecuación 1:

$$M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} \quad (1)$$

50 en donde N_i es el número de moléculas de peso molecular M_i .

En una realización, el polímero (que comprende tanto el componente de LMW como el componente de HMW) tiene un M_w de aproximadamente 150 kg/mol a aproximadamente 300 kg/mol, como alternativa, de aproximadamente 160 kg/mol a aproximadamente 300 kg/mol o, como alternativa, de aproximadamente 170 kg/mol a aproximadamente 300 kg/mol; y un peso molecular medio z (M_z) aproximadamente igual a o mayor que 800 kg/mol; como alternativa, de aproximadamente 800 kg/mol a aproximadamente 2.000 kg/mol; como alternativa, de aproximadamente 900 kg/mol a aproximadamente 2.000 kg/mol o, como alternativa, de aproximadamente 1.000 kg/mol a aproximadamente 2.000 kg/mol. El peso molecular medio z es un promedio de peso molecular de orden

superior que se calcula según la ecuación (2)

$$M_z = \frac{\sum_i N_i M_i^3}{\sum_i N_i M_i^2} \quad (2)$$

en donde N_i es la cantidad de sustancia de la especie i , y M_i es el peso molecular de la especie i .

5 El componente de LMW se puede caracterizar, además, por una distribución de pesos moleculares (MWD, por sus siglas en inglés) mayor que aproximadamente 3, como alternativa, mayor que aproximadamente 3,5, como alternativa, mayor que aproximadamente 4 mientras que el componente de HMW puede además caracterizarse mediante un MWD de menos de aproximadamente 4; alternativamente menos de aproximadamente 3; alternativamente menos de aproximadamente 2,5. La MWD es la relación entre el M_w y el peso molecular medio en número (M_n), que también se denomina índice de polidispersidad (PDI) o, más simplemente, polidispersidad. El peso molecular medio en número es la media común de los pesos moleculares de los polímeros individuales, y se puede calcular según la ecuación (3) en donde N_i es el número de moléculas de peso molecular M_i .

$$M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} \quad (3)$$

15 El polímero (que comprende tanto el componente de LMW como el componente de HMW) puede tener un PDI mayor que aproximadamente 8, como alternativa, mayor que aproximadamente 9 o, como alternativa, mayor que aproximadamente 10.

20 El componente de LMW puede caracterizarse adicionalmente por una relación M_z/M_w de aproximadamente 3 a aproximadamente 5 o, como alternativa, de aproximadamente 3 a aproximadamente 4, mientras que el componente de HMW puede caracterizarse además por una relación M_z/M_w menor que aproximadamente 3; como alternativa, menor que aproximadamente 2,8; como alternativa, menor de aproximadamente 2,5. La relación M_z/M_w es otra indicación de la amplitud de la MWD de un polímero. El polímero (que comprende tanto el componente de LMW como el componente de HMW) puede tener una relación M_z/M_w mayor que aproximadamente 5, como alternativa, mayor que aproximadamente 6 o, como alternativa, mayor que aproximadamente 7.

25 Un polímero del tipo descrito en la presente memoria se caracteriza por una densidad de aproximadamente 0,950 g/cm³ a aproximadamente 0,965 g/cm³, como alternativa, de aproximadamente 0,955 g/cm³ a aproximadamente 0,965 g/cm³ o, como alternativa, de aproximadamente 0,955 g/cm³ a aproximadamente 0,962 g/cm³. Por ejemplo, el polímero puede ser un copolímero u homopolímero de polietileno que tiene una densidad de mayor que aproximadamente 0,950 g/cm³, alternativamente mayor que aproximadamente 0,955 g/cm³, o alternativamente mayor que aproximadamente 0,960 g/cm³.

30 Un polímero del tipo descrito en la presente memoria tiene un índice de fusión (MI, por sus siglas en inglés), en el intervalo de aproximadamente 2 g/10 min a aproximadamente 6 g/10 min. El índice de fusión (MI) se refiere a la cantidad de un polímero que se puede hacer pasar a través de un orificio de extrusión de reómetro con un diámetro de 2,0955 mm (0,0825 pulgadas) cuando se somete a una fuerza de 2.160 gramos en diez minutos a 190°C, determinado conforme a la norma ASTM D 1238.

35 En una realización, un polímero del tipo descrito en la presente memoria tiene una respuesta de esfuerzo cortante, o relación de índice de fusión con carga elevada (HLMI, por sus siglas en inglés) con respecto a índice de fusión (HLMI/MI) en el intervalo de aproximadamente 50 a aproximadamente 500, como alternativa, de aproximadamente 90 a aproximadamente 300 o, como alternativa, de aproximadamente 100 a aproximadamente 250. El HLMI representa el caudal de un polímero fundido a través de un orificio de 2,0955 mm (0,0825 pulgadas) de diámetro cuando se le somete a una fuerza de 21.600 gramos a 190°C, determinado conforme a la norma ASTM D 1238.

40 Los polímeros de la presente descripción se pueden caracterizar además por su amplitud reológica. La amplitud reológica se refiere a la amplitud de la región de transición entre la velocidad de cizalladura de tipo newtoniano y la de ley de potencias para un polímero, o la dependencia de la viscosidad del polímero con respecto a la frecuencia. La amplitud reológica es función de la distribución de tiempos de relajación de un polímero, que a su vez es función de la estructura o arquitectura molecular del polímero. Asumiendo la regla de Cox-Merz, se puede calcular la amplitud reológica ajustando curvas de flujo generadas en experimentos de barrido de frecuencia oscilatoria dinámica lineal-viscoelástica con un modelo Carreau-Yasuda (CY) modificado, que se representa por la siguiente ecuación:

$$\left| \eta^*(\omega) \right| = \eta_0 \left[1 + (\tau_\eta \omega)^a \right]^{(n-1)/a}$$

en donde $\left| \eta^* (\omega) \right|$ es la magnitud de la viscosidad por cizalladura; η_0 es la viscosidad con cizalladura cero; τ_η es el tiempo de relajación viscoso; a es un parámetro de amplitud; n es un parámetro que fija la pendiente final de la ley de potencias, que se fija en 2/11 en este trabajo; y ω es la frecuencia angular de deformación por cizalladura oscilante.

5 Para facilitar el ajuste al modelo, se mantiene en un valor constante la constante de la ley de potencias. Se pueden encontrar detalles de la importancia y la interpretación del modelo CY y sus parámetros derivados en: C.A. Hieber y H.H. Chiang, *Rheol. Acta*, 28, 321 (1989); C.A. Hieber y H.H. Chiang, *Polym. Eng. Sci.*, 32, 931 (1992) y R.B. Bird, R.C. Armstrong y O. Hassager, *Dynamics of Polymeric Liquids, Volume 1, Fluid Mechanics*, 2ª edición, John Wiley & Sons (1987).

10 En una realización, los polímeros de la presente descripción tienen una relación "eta a 0,1" ($\eta_{0,1}$) a "eta a 100" (η_{100}), ($\eta_{0,1}/\eta_{100}$) mayor que aproximadamente 20; como alternativa, mayor que aproximadamente 22 o, como alternativa, mayor que aproximadamente 25. La relación $\eta_{0,1}/\eta_{100}$ es indicativa del comportamiento de fluidificación por cizalladura de un polímero.

15 En una realización, los polímeros de la presente descripción tienen un valor "CY-a" menor que aproximadamente 0,30, como alternativa, menor que aproximadamente 0,25, como alternativa, menor que aproximadamente 0,2, en donde la viscosidad compleja dinámica frente al barrido de frecuencias se ajusta a la ecuación Carreau-Yasuda con un valor $n=0,1818$.

20 En una realización, los polímeros de la presente descripción se caracterizan además por los valores del gráfico de cuadrantes en donde η_{100} es menor que a aproximadamente 1.400 y N_{100} es mayor que aproximadamente 0,3; como alternativa, η_{100} es menor que aproximadamente 1.400 y N_{100} es mayor que aproximadamente 0,35; como alternativa, η_{100} es menor que aproximadamente 1.350 y N_{100} es mayor que aproximadamente 0,35 o, como alternativa, η_{100} es menor que aproximadamente 1.300 y N_{100} es mayor que aproximadamente 0,35. El gráfico de cuadrantes es indicativo de la aptitud para la elaboración de un polímero moldeado por soplado con respecto al rendimiento del proceso, donde η_{100} es la viscosidad por cizalladura con una tasa 100 de cizalladura y N_{100} es la pendiente de la curva de $\log G^*$ frente a $\log \omega$ con tasa 100 de cizalladura, en donde G^* es el módulo complejo y ω es la velocidad de cizalladura.

30 En una realización, los polímeros de la presente descripción se caracterizan además por un módulo de cruzamiento (CM, siglas del inglés "crossover modulus") de aproximadamente 1.000 pascales (Pa) a aproximadamente 160.000 Pa; como alternativa, de aproximadamente 22.000 Pa a aproximadamente 130.000 Pa o, como alternativa, de aproximadamente 29.000 Pa a aproximadamente 70.000 Pa, y un hinchamiento en boquilla predicho de aproximadamente 25% a aproximadamente 35%; como alternativa, de aproximadamente 27% a aproximadamente 33% o, como alternativa, de aproximadamente 28% a aproximadamente 30%. El hinchamiento en boquilla se refiere al aumento de diámetro de un extruido polimérico al salir de una boquilla de extrusión. El módulo de cruzamiento se determina representando gráficamente el módulo de almacenamiento y el módulo de pérdidas en función de la velocidad de cizalladura. En los materiales viscoelásticos, el módulo de almacenamiento mide la energía almacenada, y representa la parte elástica del material. El módulo de pérdidas está relacionado con la energía disipada en forma de calor, y representa la parte viscosa relacionada con la cantidad de energía perdida a causa del flujo viscoso. Se denomina módulo de cruzamiento a la intersección del módulo de almacenamiento y el módulo de pérdidas, con el cual está correlacionado el hinchamiento en la boquilla. Se observó una correlación entre el módulo de cruzamiento (CM) y el hinchamiento en boquilla, y se midieron los dos parámetros durante el soplado de una botella estándar para productos lácteos de 3,8 L (un galón), de 110 g. La correlación es la siguiente:

$$\text{Aplanamiento (en inglés, "layflat", LF) predicho} = 5,452 + 0,234 \text{CM} / 10^5$$

$$\text{Hinchamiento en boquilla medido} = \text{LF} / (3,14 * d / 2) - 1$$

45 donde d es el diámetro de la boquilla y donde el hinchamiento en boquilla medido es la longitud, o aplanamiento, de la rebaba del fondo de la botella moldeada, dividida por la mitad de la circunferencia de la boquilla menos 1.

50 Un polímero del tipo descrito en la presente memoria se puede caracterizar además por el grado y naturaleza de la ramificación presente en los componentes individuales de la composición de polímero y/o en la composición de polímero como un todo. La ramificación de cadena corta (SCB) es conocida por sus efectos sobre las propiedades del polímero tales como rigidez, propiedades de tracción, resistencia térmica, dureza, resistencia a la permeación, contracción, resistencia a la fluencia, transparencia, resistencia al agrietamiento por tensión, flexibilidad, resistencia al impacto, y las propiedades en estado sólido de polímeros semicristalinos tales como el polietileno.

55 En una realización, el componente de LMW presenta una SCB para un peso molecular pico ($\text{SCB}@M_p$) de aproximadamente 0 a aproximadamente 1 por 1.000 átomos de carbono totales; como alternativa, de aproximadamente 0 a aproximadamente 0,7 o, como alternativa, de aproximadamente 0 a aproximadamente 0,4. La $\text{SCB}@M_p$ de la presente memoria es representativa del contenido de SCB para el cuerpo principal del componente de LMW. Los polímeros del tipo descrito en la presente memoria (que comprenden tanto componente de LMW como

componente de HMW) pueden presentar cantidades de SCB de bajas a indetectables en el cuerpo principal del componente de LMW.

5 En una realización, el polímero (que comprende tanto componente de LMW como componente de HMW) presenta una relación de SCB para un peso molecular (MW) de 10^6 , con respecto a la $SCB@M_p$, igual a o mayor que aproximadamente 3; como alternativa, igual a o mayor que aproximadamente 4 o, como alternativa, igual a o mayor que aproximadamente 5. La SCB para un MW de 10^6 es indicativa del nivel de SCB en el componente de HMW, y la relación de SCB para un MW de 10^6 , con respecto a la $SCB@M_p$, es indicativa de la eficacia de situar la SCB selectivamente en el extremo de mayor peso molecular del polímero.

10 En una realización, los polímeros descritos en la presente memoria presentan características únicas de distribución de SCB, en donde la cantidad de SCB en el componente de HMW supera a la que se encuentra en el componente de LMW, y dentro del componente de HMW generalmente el nivel de SCB permanece constante o aumenta en función del peso molecular. Como un experto normal en la técnica podrá apreciar, el contenido de SCB como función del peso molecular puede representarse por una pluralidad de puntos de datos, de manera que el conjunto de datos utilizado para describir el contenido de SCB en todo un intervalo de pesos moleculares puede ser
15 relativamente grande (es decir, mayor que alrededor de 100 puntos de datos). Se contempla que las características de distribución de SCB únicas de un polímero del tipo descrito en la presente memoria se puedan observar en todo el intervalo de pesos moleculares abarcados por el componente de HMW, descontando las fluctuaciones normales en un subconjunto particular de los datos. En una realización, los polímeros descritos en la presente memoria presentan una distribución de SCB caracterizada por un contenido promedio de SCB, para cada fracción de 10% en peso del polímero, que aumenta cuando aumenta el peso molecular del polímero, hasta pesos moleculares superiores a aproximadamente 100 kg/mol.

Los polímeros descritos en la presente memoria se pueden conformar para proporcionar diversos artículos, entre ellos, pero sin limitación, botellas, bidones, juguetes, recipientes para el hogar, utensilios, productos de película, tambores, tanques de combustible, tuberías, geomembranas y revestimientos. Se pueden emplear diversos
25 procedimientos para conformar estos artículos, entre ellos, pero sin limitación, moldeo por soplado, moldeo por extrusión, rotomoldeo, termoformado, moldeo por colada y similares. En una realización, los polímeros de la presente descripción se elaboran para proporcionar un artículo mediante un procedimiento de conformación tal como moldeo por soplado, moldeo por soplado con extrusión, moldeo por soplado con inyección o moldeo por soplado con estirado.

30 En una realización, se conforma mediante moldeo por extrusión y soplado (EBM, por sus siglas en inglés) un polímero del tipo descrito en la presente memoria, para proporcionar un artículo. En el EBM, se funde un polímero y se extruye para formar un tubo hueco (un parisón). Este parisón es capturado después cerrándolo en el interior de un molde de metal enfriado. A continuación se insufla aire en el parisón, inflándolo con la forma del artículo deseado por el usuario.

35 En una realización, se conforma mediante moldeo por inyección y soplado (IBM) un polímero del tipo descrito en la presente memoria, para proporcionar un artículo. En el IBM, se alimenta una composición de polímero fundida a un colector, desde el que se inyecta a través de boquillas en un molde de preforma hueco, calentado. El molde de preforma configura la forma externa, y está sujeto con pinzas alrededor de un mandril (la varilla central) que configura la forma interna de la preforma. La preforma se compone de un cuello de la botella/jarra completamente formado, al que está unido un grueso tubo de polímero, que formará el cuerpo. Se abre el molde de preforma y se hace girar la barra del núcleo y se sujeta con pinzas dentro del molde de soplado frío hueco. La barra central se abre y deja entrar aire comprimido en la preforma, que se infla hasta la forma del artículo acabado.

45 En una realización, se conforma mediante moldeo soplado con estirado (SBM) un polímero del tipo descrito en la presente memoria, para proporcionar un artículo. En el SBM, primeramente se moldea el polímero para dar una "preforma" utilizando el proceso de moldeo por inyección. Estas preformas se producen con los cuellos de las botellas, incluidas las roscas (el "acabado") en un extremo. Se envasan estas preformas y más tarde (una vez frías) se alimentan a una máquina de moldeo por soplado y estirado con recalentamiento. En el procedimiento SBM, se calientan las preformas por encima de su temperatura de transición vítrea, y a continuación se hinchan con aire a alta presión para proporcionar artículos, utilizando moldes para soplado metálicos.

50 En una realización, los artículos fabricados a partir de polímeros de la presente descripción presentan propiedades mecánicas mejoradas, tales como una resistencia incrementada al agrietamiento por tensión ambiental, en comparación con un artículo fabricado a partir de un polímero no similar. En la presente memoria, la expresión "polímeros no similares" se refiere a polímeros que tienen una densidad y composición monomérica similar, pero se han preparado utilizando distinta metodología y/o distintas composiciones de catalizador. El agrietamiento por
55 tensión ambiental se refiere a la iniciación prematura de agrietamiento y fragilización de un plástico debido a la acción simultánea de la tensión, la deformación y el contacto con ambientes químicos específicos. La resistencia al agrietamiento por tensión ambiental (ESCR) mide la resistencia de un polímero a este tipo de deterioro.

En una realización, una resina de polímero del tipo descrito en la presente memoria puede tener una densidad de aproximadamente 0,950 g/mL a aproximadamente 0,965 g/mL y una relación entre ramificación de cadena corta y

peso molecular que se caracteriza por la ecuación

$$dy/dx = g(x)$$

donde dy es el cambio en la cantidad de ramificación de cadena corta y dx es el cambio en el peso molecular, en donde, cuando dy es un número no negativo y dx es mayor que cero, $g(x)$ es una función definida a trozos tal que $g(x)$ depende del dominio de pesos moleculares y en donde, cuando se conforma para proporcionar un artículo, la resina tiene una resistencia al agrietamiento por tensión ambiental (ESCR) igual a o mayor que aproximadamente 100 horas. Por ejemplo, $g(x)$ dentro de un primer dominio de MW puede ser un número no negativo; dentro de un segundo dominio de MW $g(x)$ puede ser mayor que cero y dentro de un tercer dominio de MW $g(x)$ puede ser un número no negativo o una función monótonamente creciente en donde el MW aumenta desde el primer dominio de MW, a través del segundo dominio MW, hasta el tercer dominio de MW.

En una realización, un polímero de esta descripción muestra un valor de ESCR (Y) donde

$$Y \geq -75.078.088.945x^4 + 287.612.937.602x^3 - 413.152.026.579x^2 + 263.756.655.421x - 63.139.684.577$$

Y donde x es la densidad del polímero y el ESCR se mide de acuerdo con la norma ASTM D 1693 condición B, 100% Igepal, F50. Igepal se refiere a la disolución humectante activa superficial usada en el procedimiento descrito en la norma ASTM D 1693 condición B.

Un polímero del tipo descrito en la presente memoria que tiene una densidad de desde aproximadamente 0,950 g/cm³ a aproximadamente 0,965 g/cm³ y un índice de fusión de desde aproximadamente 0,2 g/10 min a aproximadamente 0,6 g/10 min cuando se conforma en un artículo muestra un ESCR (Y) en donde $Y \geq -75.078.088.945x^4 + 287.612.937.602x^3 - 413.152.026.579x^2 + 263.756.655.421x - 63.139.684.577$ y en donde x es la densidad del polímero.

Ejemplos

Habiéndose descrito de forma general la materia objeto, se ofrecen los siguientes ejemplos como realizaciones particulares de la descripción y para demostrar la práctica y ventajas de la misma. Se entiende que los ejemplos se ofrecen a modo de ilustración y no pretenden limitar en modo alguno la especificación de las reivindicaciones que siguen. Para evaluar los diversos polímeros y composiciones se utilizaron los siguientes procedimientos de ensayo.

El índice de fusión con carga elevada (HLMI, g/10 min.) se determinó conforme a la norma ASTM D 1238, condición E, a 190°C y con un peso de 21.600 gramos.

La densidad del polímero se determinó, en gramos por centímetro cúbico (g/cm³) en una muestra moldeada por compresión, enfriada a razón de aproximadamente 15°C por hora, y acondicionada durante aproximadamente 40 horas a temperatura ambiente, conforme a las normas ASTM D 1505 y ASTM D 1928, procedimiento C.

El peso molecular y las distribuciones de pesos moleculares se obtuvieron utilizando un sistema PL-GPC 220 (Polymer Labs, una compañía Agilent) equipado con un detector IR4 (Polymer Char, España) y tres columnas Styragel HMW-6E GPC (Waters, MA) funcionando a 145°C. Se fijó en 1 ml/min. la velocidad de flujo de la fase móvil 1,2,4-triclorobenceno (TCB) que contenía 0,5 g/L de 2,6-di-t-butil-4-metilfenol (BHT), y en general se mantuvo la concentración de soluciones de polímero en el intervalo de 1,0-1,5 mg/mL, dependiendo del peso molecular. La preparación de la muestra se llevó a cabo a 150°C durante 4 horas nominales, con agitación ocasional y suave, antes de transferir las soluciones a viales de muestra para inyección. Se utilizó el método integral de calibración para deducir los pesos moleculares y las distribuciones de pesos moleculares, utilizando una resina de polietileno HDPE de Chevron Phillips Chemical Company, MARLEX BHB5003, como estándar amplio. Se predeterminó la tabla integral del estándar amplio en un experimento separado, con SEC-MALS.

La ramificación de cadena corta (SCB) y la distribución de SCB a lo largo de la distribución de pesos moleculares (SCBD) se determinaron mediante un sistema GPC con detector IR5 (IR5-GPC), donde el sistema GPC utilizado fue un sistema GPC/SEC PL220 (Polymer Labs, una compañía Agilent) equipado con tres columnas Styragel HMW-6E (Waters, MA) para la separación de polímeros. Se conectó a las columnas de GPC un detector MCT IR5 enfriado termoelectricamente (IR5) (Polymer Char, España) a través de una línea de transferencia en caliente. Los datos cromatográficos se obtienen a partir de dos puertos de salida del detector IR5. En primer lugar, la señal analógica va desde el puerto de salida analógica a un digitalizador antes de conectarse al ordenador "A" para determinaciones de peso molecular por medio del *software* Cirrus (Polymer Labs, una empresa Agilent) y el método integral de calibración mediante una resina de HDPE de MWD amplia Marlex™ BHB5003 (Chevron Phillips Chemical Company) como estándar de MW amplio. Por otra parte, las señales digitales van a través de un cable USB directamente al equipo "B" donde son recogidas por un *software* de recogida de datos Lab View proporcionado por Polymer Char. Las condiciones cromatográficas se fijan de la manera siguiente: temperatura del horno de columna: 145°C; caudal: 1 mL/min.; volumen de inyección: 0,4 mL; concentración de polímero: nominalmente 2,0 mg/mL, dependiendo del peso molecular de la muestra. Se fijan en 150°C tanto la temperatura de la línea de transferencia en caliente como la temperatura de la celda de muestra del detector IR5, mientras que se fija en 60°C la temperatura de la electrónica del detector IR5.

El contenido de ramificación de cadena corta se dedujo a través de un método propio utilizando la relación de intensidades entre CH_3 (I_{CH_3}) y CH_2 (I_{CH_2}) junto con una curva de calibración. La curva de calibración es una gráfica del contenido de SCB (χ_{SCB}) en función de la relación de intensidades $I_{\text{CH}_3}/I_{\text{CH}_2}$. Para obtener una curva de calibración se utiliza un grupo de resinas de polietileno (no menos de 5) con niveles de SCB que van de cero a aproximadamente 32 SCB/1.000 carbonos totales (estándares de SCB). Todos estos estándares de SCB tienen niveles de SCB conocidos y perfiles planos de distribución de SCB predeterminados por separado mediante NMR y métodos de fraccionamiento con gradiente de disolventes acoplado con RMN (SGF-RMN). Utilizando las curvas de calibración de SCB así establecidas, se pueden obtener perfiles de distribución de ramificación de cadena corta en toda la distribución de pesos moleculares (SCDB) para la resina fraccionada mediante el sistema IR5-GPC, exactamente en las mismas condiciones cromatográficas que las usadas para los mencionados estándares de SCB. La relación entre la proporción de intensidades y el volumen de elución se puede convertir en distribución de SCB en función de la MWD utilizando una curva de calibración de SCB predeterminada (es decir, relación $I_{\text{CH}_3}/I_{\text{CH}_2}$ en intensidad frente a contenido de SCB) y una curva de calibración de MW (es decir, peso molecular frente a tiempo de elución) para convertir la relación en intensidad $I_{\text{CH}_3}/I_{\text{CH}_2}$ a contenido de SCB y peso molecular, respectivamente.

Las mediciones reológicas se llevaron a cabo de la siguiente manera:

Se moldearon por compresión a 182°C , durante un total de tres minutos, las muestras para la medida de la viscosidad en estado fundido. Se dejaron fundir las muestras a una presión relativamente baja durante un minuto y después se sometieron a una elevada presión de moldeo durante dos minutos más. Después se enfriaron las muestras moldeadas en una prensa fría (a temperatura ambiente). De las planchas moldeadas se extrajeron con troquel discos de 2 mm x 25,4 mm de diámetro para la caracterización reológica. Se estabilizaron con BHT al 0,1% en peso, disperso en acetona, las muestras algodonosas, y se secaron a vacío antes del moldeo. Las mediciones con cizalladura oscilante y pequeña deformación se realizaron en un reómetro ARES (Rheometrics Inc., ahora TA Instruments) o reómetros Anton Paar (Anton Paar GmbH), utilizando la geometría de placas paralelas. Se cubrió con un manto de nitrógeno la cámara de ensayo del reómetro con el fin de minimizar la degradación del polímero. Tras cargar la muestra y después de equilibrar térmicamente el horno, se comprimieron las muestras entre las placas hasta un espesor de 1,6 mm, y se recortó el exceso. Las viscosidades dinámicas por cizalladura se midieron a lo largo de un intervalo de frecuencia angular de 0,03 - 100 rad/s.

Se ajustaron estos datos a la ecuación de Carreau-Yasuda (C-Y) para determinar la viscosidad con cizalladura nula (η_0) y otros parámetros reológicos tales como los tiempos de relajación (τ_{η}) y la medida de la amplitud de la relajación de la distribución de tiempos de relajación (CY-a). Véase R. Byron Bird, Robert C. Armstrong y Ole Hassager, Dynamics of Polymeric Liquids, Volume 1, Fluid Mechanics (John Wiley & Sons, Nueva York, 1987).

La intersección del módulo de almacenamiento y el módulo de pérdidas, hechos ambos variar en función de la velocidad de cizalladura, se denomina módulo de cruzamiento, y se mide en pascuales. Se utilizó para calcular el hinchamiento en la boquilla predicho. Se observó una correlación entre el módulo de cruzamiento y el hinchamiento en la boquilla medido durante el soplado de una botella estándar para productos lácteos de 3,8 L (un galón), de 110 g. La correlación es la siguiente:

$$\text{Aplanamiento predicho (LF)} = 5,452 + 0,234\text{CM}/10^5, \text{ donde CM} = \text{módulo de cruzamiento}$$

$$\text{Hinchamiento en boquilla medido} = \text{LF}/(3,14 \cdot 2,75/2) - 1, \text{ donde LF es el aplanamiento predicho}$$

El hinchamiento en boquilla medido es la longitud, o aplanamiento (LF), de la rebaba del fondo de la botella moldeada, dividida por la mitad de la circunferencia de la boquilla menos 1. Es decir: hinchamiento en boquilla medido = $\text{LF}/(3,14 \cdot d/2) - 1$, donde d es el diámetro de la boquilla.

Ejemplo 1

Se prepararon polímeros del tipo descrito en la presente memoria utilizando un sistema de catalizador que comprendía al menos dos complejos de metaloceno, por ejemplo MTE1/MTE2, un activador-soporte sólido (por ejemplo, alúmina revestida de sílice, fluorurada) y un triisobutilaluminio (por ejemplo triisobutilaluminio). En la Figura 1 se muestran las estructuras de MTE-1 y MTE-2. Se utilizó el sistema de catalizador para polimerizar etileno y 1-hexeno en presencia de hidrógeno en un diluyente de hidrocarburo (por ejemplo isobutano). Se prepararon tres muestras de polímeros del tipo descrito en la presente memoria y se denominaron Muestras 1-3. En la Tabla 1 se indican el MI, el HLMI, la densidad y la ESCR de estas muestras. También se presentan los valores para una resina de polietileno comparativa MARLEX HHM 5502BN que es un polietileno de alta densidad disponible comercialmente de Chevron Phillips Chemical Company LLC.

Tabla 1

Muestra	MI (°/min.)	HLMI (°/min.)	Densidad (g/cm ³)	ESCR (horas) (Condición B, 100% Igepal, F ₅₀)
1	0,22	41,3	0,9551	>2.000
2	0,56	60,9	0,9592	580
3	0,47	54,4	0,957	>2.000
Comparativa	0,35	NA	0,955	35

5 En las Figuras 2 y 3 se muestran, respectivamente, la distribución de pesos moleculares y la viscosidad dinámica en estado fundido en función de la frecuencia para las Muestras 1-3 y la muestra comparativa. La Figura 4 es una gráfica de la ESCR en función de la densidad de polímero para las Muestras 1-3.

Ejemplo 2

10 Se realizaron medidas de SCB y SCBD para las Muestras 1 y 3 del Ejemplo 1 y el polímero comparativo. En las Figuras 5, 6 y 7 se presenta el perfil de SCBD para, respectivamente, el polímero comparativo, la Muestra 1 y la Muestra 3. Los resultados demuestran que ramificación de cadena corta en las Muestras 1 y 3 se encuentra principalmente en el extremo de peso molecular superior.

También se investigó la aptitud de los polímeros para la elaboración, preparando un gráfico de cuadrantes de las muestras del Ejemplo 1. El gráfico de cuadrantes mostrado en la Figura 8 demuestra la aptitud para la elaboración de las resinas para moldeo por soplado en lo referente al rendimiento del proceso.

15 Aunque se han mostrado y descrito realizaciones de la invención, se pueden efectuar modificaciones de la misma sin apartarse de las enseñanzas de la invención. Las realizaciones y ejemplos descritos en la presente memoria son únicamente ilustrativos, y no pretenden ser limitantes. Son posibles, y están dentro del alcance de la invención, muchas variaciones y modificaciones de la invención descrita en la presente memoria. Cuando se indican expresamente intervalos numéricos o limitaciones, se debe entender que tales intervalos o limitaciones expresamente indicados (por ejemplo, de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 incluye 2, 3, 4, etc.; mayor que 0,10 incluye 0,11, 0,12, 0,13, etc.). Se entiende que el uso del término "opcionalmente" con respecto a cualquier elemento de una reivindicación significa que el elemento es necesario, o como alternativa, que no es necesario. Se pretende que ambas alternativas estén dentro del alcance de la reivindicación. Se debe entender que el uso de términos y expresiones más amplios tales como "comprende", "incluye", "que tiene", etc. proporciona apoyo para términos y expresiones más específicos tales como "consistente en", "consistente esencialmente en", "compuesto sustancialmente por".

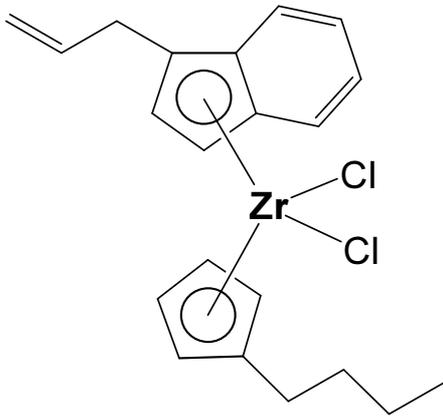
25 En consecuencia, el alcance de la protección no está limitado por la descripción expuesta en lo que antecede, sino que sólo está limitado por las reivindicaciones que siguen.

30

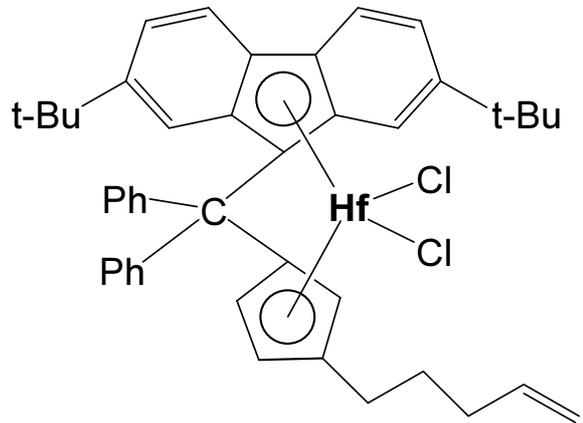
REIVINDICACIONES

- 5 1. Un polímero que tiene una densidad de desde aproximadamente 0,950 g/cm³ a aproximadamente 0,965 g/cm³ y un índice de fusión de desde aproximadamente 0,2 g/10 min a aproximadamente 0,6 g/10 min, en donde un artículo formado a partir del polímero tiene una resistencia al agrietamiento por tensión ambiental (Y) en donde $Y \geq -75.078.088.945x^4 + 287.612.937.602x^3 - 413.152.026.579x^2 + 263.756.655.421x - 63.139.684.577$ y en donde x es la densidad del polímero, y en donde el índice de fusión (MI) se refiere a la cantidad de un polímero que se puede hacer pasar a través de un orificio de extrusión de reómetro con un diámetro 2,0955 milímetros (0,0825 pulgadas) cuando se somete a una fuerza de 2160 gramos en diez minutos a 190°C, como se determina de acuerdo con la norma ASTM D1238.
- 10 2. El polímero según la reivindicación 1 que tiene un η_{100} inferior a aproximadamente 1.350 y un N_{100} superior a aproximadamente 0,35, en donde η_{100} es la viscosidad por cizalladura con una tasa 100 de cizalladura y N_{100} es la pendiente de la curva de \log^* frente a $\log\omega$ con tasa 100 de cizalladura, en donde G^* es el módulo complejo y ω es la velocidad de cizalladura.
- 15 3. El polímero según la reivindicación 1 que tiene un hinchamiento en boquilla predicho de aproximadamente 25% a aproximadamente 35%.
4. El polímero según la reivindicación 1 que tiene un M_z mayor que aproximadamente 800 kg/mol y una relación M_z/M_w mayor que aproximadamente 5.

Fig. 1



MTE-1



MTE-2

Fig. 2

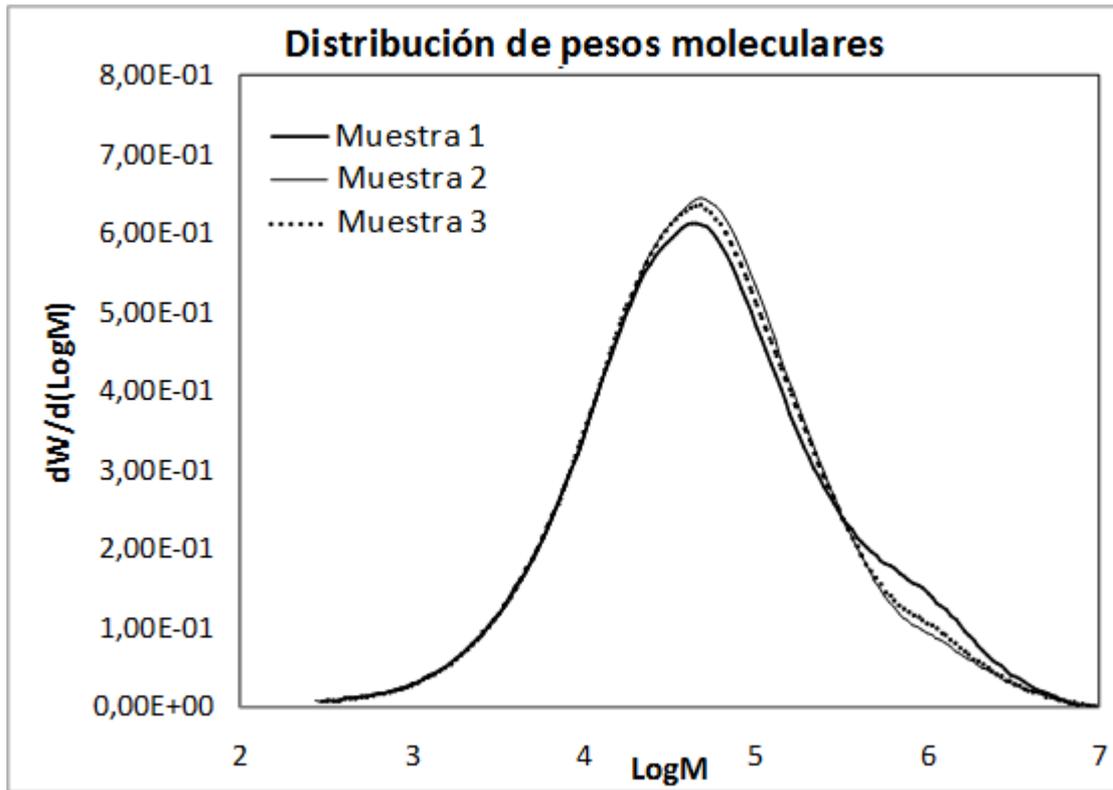


Fig. 3

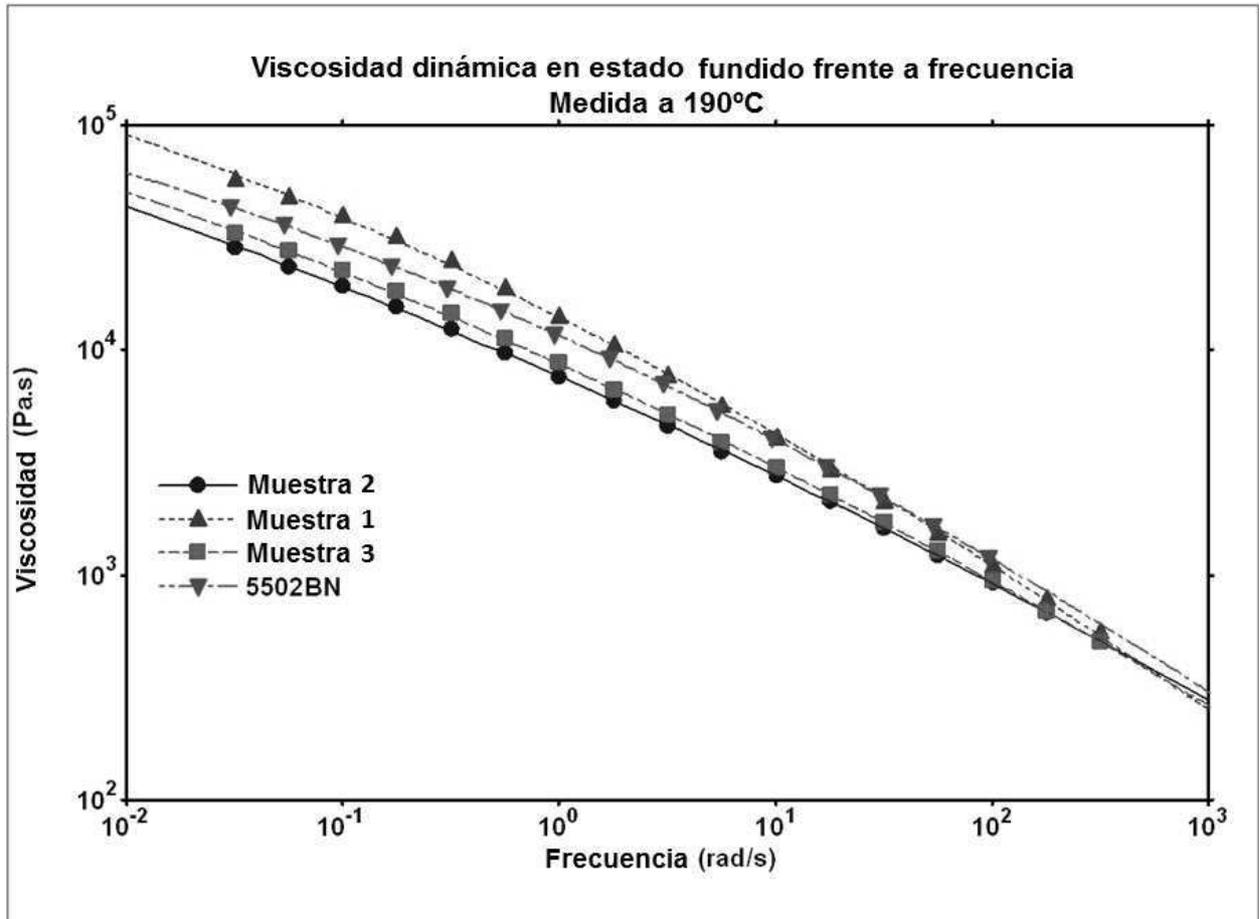


Fig. 4

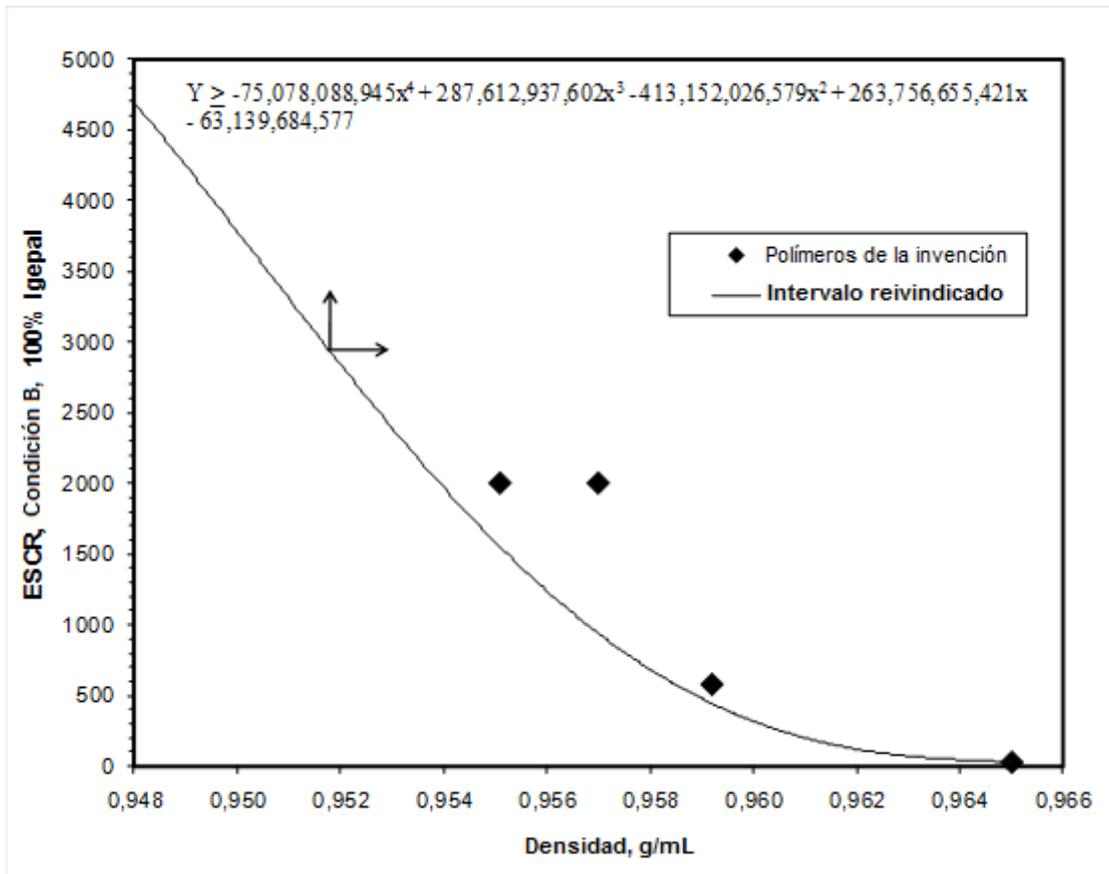


Fig. 5

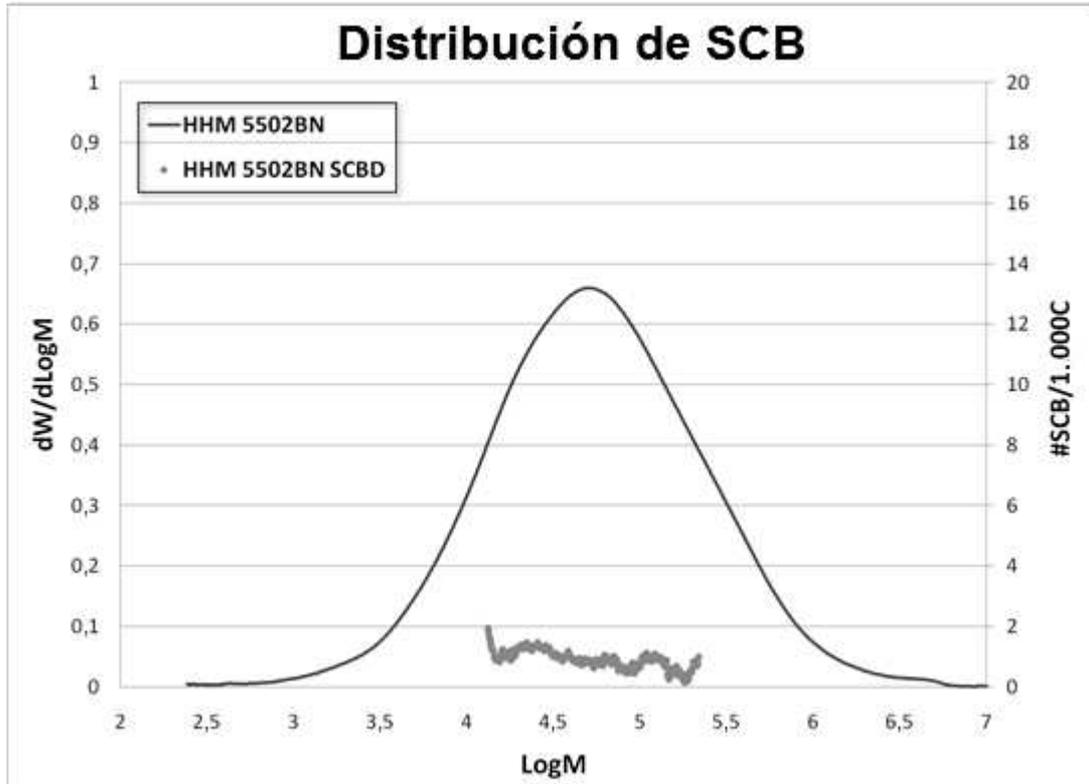


Fig. 6

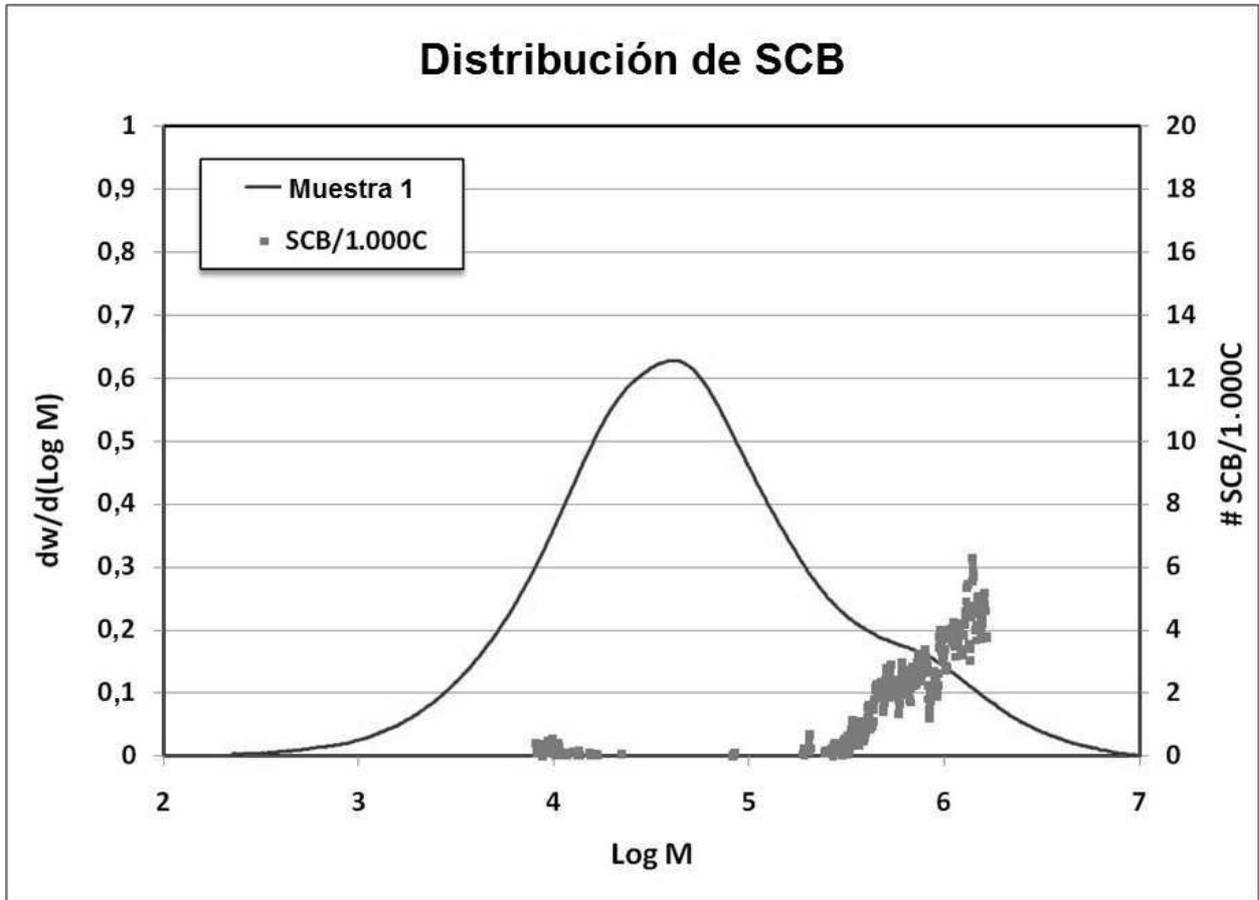


Fig. 7

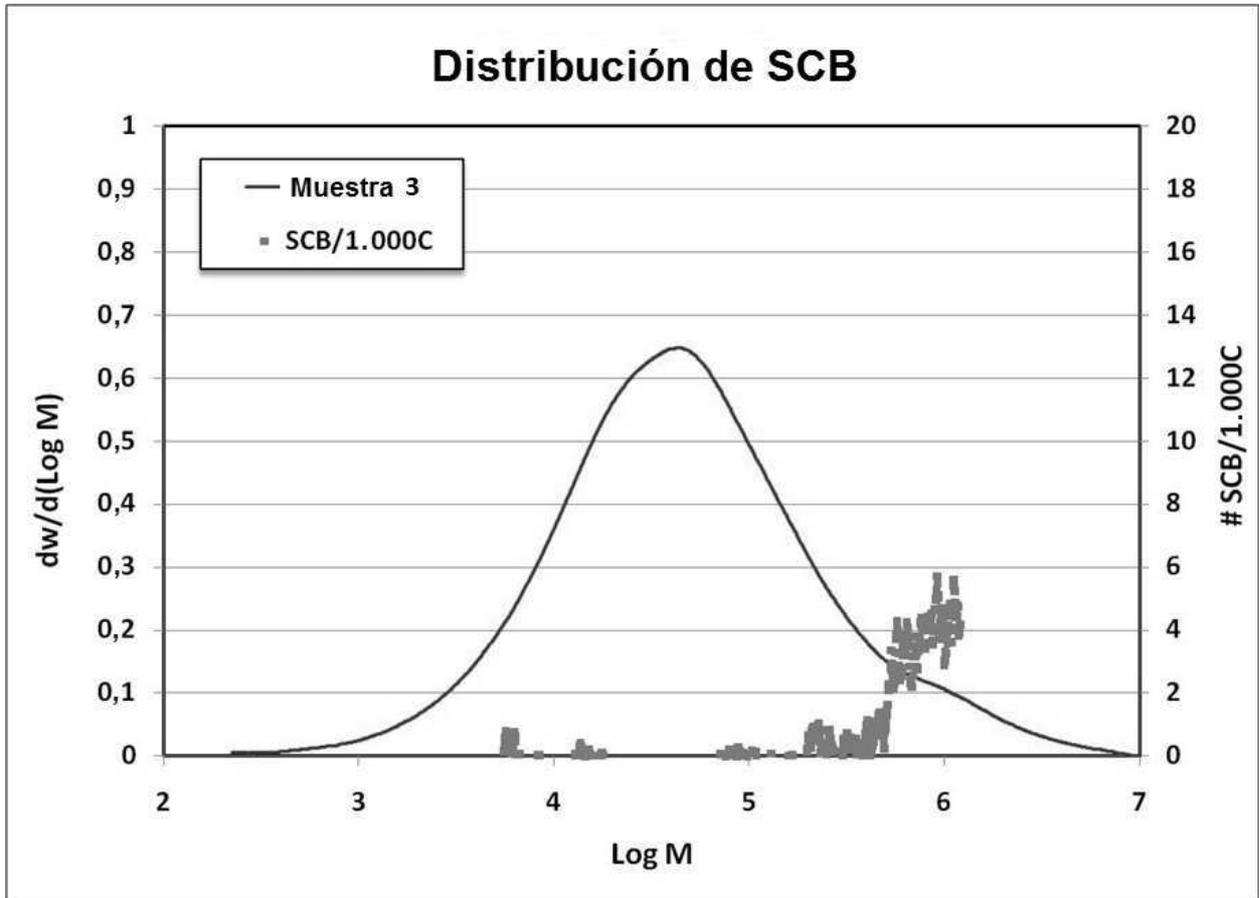


Fig. 8

