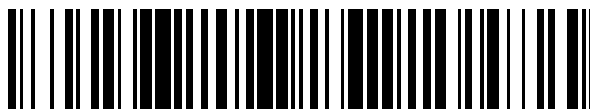


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 677 068**

51 Int. Cl.:

C07F 11/00 (2006.01)
C08F 10/02 (2006.01)
B01D 71/26 (2006.01)
B01J 31/00 (2006.01)
C07F 17/00 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01)
C08F 4/69 (2006.01)
C08F 4/78 (2006.01)
C08F 210/16 (2006.01)
C08F 110/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.09.2011 PCT/US2011/052266**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **29.03.2012 WO12040147**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.09.2011 E 11764914 (5)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.04.2018 EP 2619235**

54 Título: **Nuevos sistemas de catalizador**

30 Prioridad:

24.09.2010 US 890455

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

27.07.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**DING, ERRUN;
MASINO, ALBERT P.;
MARTIN, JOEL L. y
YU, YOU LU**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 677 068 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

Nuevos sistemas de catalizador

Referencia cruzada a solicitudes relacionadas

- 5 El contenido de la presente solicitud está relacionado con la Solicitud de Patente U.S. No. 12/890.448. [Expediente de Agente No. 211311US00 (4081-14400)], presentada concurrentemente con la presente y titulada "Novel Catalyst Systems and Polymer Resins Having Improved Barrier Properties", que se incorpora por la presente en la presente memoria por referencia en su totalidad para todos los propósitos.

Antecedentes de la invención

- 10 La presente descripción se refiere generalmente a sistemas de catalizador y resinas de polímeros preparadas usando los mismos. Más particularmente, la presente descripción se refiere al uso de sistemas de catalizador que comprenden compuestos medio sándwich de cromo para preparar resinas de polímeros que presentan propiedades de barrera mejoradas.

Campo de la invención

- 15 Las poliolefinas son materiales plásticos útiles para preparar una amplia variedad de productos valiosos debido a su combinación de rigidez, ductilidad, propiedades de barrera, resistencia a la temperatura, propiedades ópticas, disponibilidad y bajo coste. Uno de los productos más valiosos son las películas de plástico. En particular, el PE es uno de los polímeros con mayor volumen consumidos en el mundo. Es un polímero versátil que ofrece un alto rendimiento respecto a otros polímeros y materiales alternativos tales como vidrio, metal o papel. Las películas de plástico como las películas de PE se usan en su mayor parte en aplicaciones de envasado, pero también encuentran
20 utilidad en los campos agrícola, médico y de ingeniería.

Las películas de PE se fabrican en una variedad de grados que se diferencian habitualmente en la densidad del polímero, por ejemplo, polietileno de densidad baja (LDPE), polietileno de densidad media (MDPE) y polietileno de densidad alta (HDPE), en el que cada intervalo de densidad tiene una combinación única de propiedades que lo hacen adecuado para una aplicación particular.

- 25 A pesar de los muchos atributos positivos de PE, el producto de película permanece permeable a la humedad (p. ej., agua) y/o gases tales como oxígeno y dióxido de carbono. Así, sería deseable desarrollar un producto de película de PE que presente propiedades de barrera mejoradas. Es además interesante el desarrollar nuevos sistemas de catalizador capaces de producir resinas de polímeros que puedan conformarse en películas que presenten las propiedades deseables mencionadas anteriormente.

Resumen breve de la invención

En la presente memoria se describe un sistema de catalizador que comprende un complejo medio sándwich de cromo, un soporte activador y un cocatalizador opcional, como se define en la reivindicación 1 adjunta.

En la presente memoria se describe además un compuesto de fórmula $\text{Cp}'\text{Cr}(\text{Cl})_2(\text{L}_n)$, en la que Cp' es $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ y L_n es piridina, THF o dietiléter.

- 35 En la presente memoria también se describe un compuesto de fórmula $\text{Cp}''\text{Cr}(\text{Cl})_2(\text{L}_n)$, en la que Cp'' es $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{Me})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ y L_n es piridina, THF o dietiléter.

Descripción breve de los dibujos

La Figura 1 es un gráfico de la distribución de peso molecular de las muestras de polímero del Ejemplo 1.

- 40 La Figura 2 es una representación gráfica del radio de giro como una función del peso molecular de las muestras del Ejemplo 1.

Las Figuras 3 y 4 son gráficos de la distribución de peso molecular de las muestras de polímero del Ejemplo 2.

La Figura 5 es una representación gráfica de la velocidad de transmisión de vapor de humedad como una función de la viscosidad de cizalla cero para las muestras del Ejemplo 2.

Descripción detallada de la invención

En la presente memoria se describen composiciones de catalizador y métodos para preparar y usar las mismas. El sistema de catalizador comprende un complejo de metal de transición, un soporte activador, un activador adicional opcional y un cocatalizador opcional. Dichos sistemas de catalizador pueden utilizarse en la preparación de resinas de polímeros tales como poliolefinas. En una realización, la resina de polímero comprende polietileno, alternativamente polietileno de densidad alta. Las resinas de polímeros del tipo descrito en la presente memoria pueden conformarse en películas que presentan mejoras en las propiedades de barrera y como tales pueden encontrar una utilidad particular en aplicaciones de envasado de alimentos. De aquí en adelante, dichas resinas de polímeros se denominan composiciones de polímero con barrera mejorada (BIP). En una realización, una composición BIP es un homopolímero de polietileno (p. ej., un homopolímero de polietileno unimodal) que tiene las propiedades físicas y características descritas con más detalle en la presente memoria.

En una realización, un método para preparar una composición BIP comprende poner en contacto un monómero de alfa-olefina con un sistema de catalizador en condiciones adecuadas para la formación de un polímero del tipo descrito en la presente memoria. Puede emplearse cualquier sistema de catalizador compatible con y capaz de producir polímeros que tienen las características descritas en la presente memoria. En una realización, el sistema de catalizador comprende un complejo de metal de transición, un soporte activador y un cocatalizador opcional.

Los términos "composición de catalizador", "mezcla de catalizador" y "sistema de catalizador", y semejantes, no dependen del producto real que resulta del contacto o reacción de los componentes de las mezclas, de la naturaleza del sitio catalítico activo o del destino del cocatalizador, de los complejos de metal de transición, de cualquier monómero de olefina usado para preparar una mezcla precontactada o del soporte activador, después de combinar estos componentes. Por lo tanto, los términos "composición de catalizador", "mezcla de catalizador" y "sistema de catalizador", y semejantes, pueden incluir tanto composiciones heterogéneas como composiciones homogéneas.

Con respecto a los grupos químicos definidos en la presente memoria, en un aspecto, un "grupo" químico puede definirse o describirse según cómo ese grupo deriva formalmente de un compuesto de referencia o "parental", por ejemplo, por el número de átomos de hidrógeno que se eliminan formalmente del compuesto parental para generar el grupo, incluso si ese grupo no se sintetiza literalmente de esa manera. Estos grupos pueden utilizarse como sustituyentes o coordinarse o unirse a átomos de metal. Como ejemplo, un "grupo alquilo" puede derivarse formalmente eliminando un átomo de hidrógeno de un alcano, un "grupo alquenilo" eliminando un átomo de hidrógeno de un alqueno o un grupo alquínilo eliminando un átomo de hidrógeno de un alquino, mientras un "grupo alquileno", "grupo alquenileno" o "grupo alquínileno" puede derivarse formalmente eliminando dos átomos de hidrógeno de un alcano, alqueno o alquino, respectivamente. Además, puede usarse un término más general para englobar una variedad de grupos que derivan formalmente eliminando cualquier número ("uno o más") de átomos de hidrógeno de un compuesto parental, que en este ejemplo puede describirse como un "grupo alcano" y que engloba un "grupo alquilo, un "grupo alquileno" y material del que se han eliminado tienen tres o más átomos de hidrógeno, según sea necesario para la situación, de un alcano. A lo largo del texto, la descripción de que un sustituyente, ligando u otro resto químico puede constituir un "grupo" particular implica que se siguen las reglas muy conocidas de estructura química y formación de enlaces cuando ese grupo se emplea como se describe. Cuando se describe que un grupo "deriva por", "deriva a partir de", "se forma por" o "se forma a partir de", dichos términos se usan en un sentido formal y no se pretende que reflejen ningún método o procedimiento sintético específico, a no ser que se especifique de otra forma o el contexto requiera otra cosa.

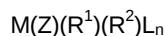
El término "grupo organilo" se usa en la presente memoria según la definición especificada por la IUPAC: un grupo sustituyente orgánico, independientemente del tipo funcional, que tiene una valencia libre en un átomo de carbono. De forma similar, un "grupo organileno" se refiere a un grupo orgánico, independientemente del tipo funcional, derivado por la eliminación de dos átomos de hidrógeno de un compuesto orgánico, bien dos átomos de hidrógeno de un átomo de carbono o un átomo de hidrógeno de cada uno de dos átomos de carbono diferentes. Un "grupo orgánico" se refiere a un grupo generalizado formado por la eliminación de uno o más átomos de hidrógeno de átomos de carbono de un compuesto orgánico. Así, un "grupo organilo", un "grupo organileno" y un "grupo orgánico" pueden contener grupo(s) y/o átomo(s) funcionales orgánicos distintos de carbono e hidrógeno, esto es, un grupo orgánico que puede comprender grupos funcionales y/o átomos además de carbono e hidrógeno. Por ejemplo, los ejemplos no limitativos de átomos distintos de carbono e hidrógeno incluyen halógenos, oxígeno, nitrógeno, fósforo y semejantes. Los ejemplos no limitativos de grupos funcionales incluyen éteres, aldehídos, cetonas, ésteres, sulfuros, aminas y fosfinas, etc. En un aspecto, el o los átomos de hidrógeno eliminados para formar el "grupo organilo", "grupo organileno" o "grupo orgánico" pueden estar unidos a un átomo de carbono que pertenece a un grupo funcional, por ejemplo, un grupo acilo (-C(O)R), un grupo formilo (-C(O)H), un grupo carboxi (-C(O)OH), un grupo hidrocarboxicarbonilo (-C(O)OR), un grupo ciano (-C≡N), un grupo carbamoilo (-C(O)NH₂), un grupo N-hidrocarbilarbamoilo (-C(O)NHR), o un grupo N,N'-dihidrocarbilarbamoilo (-C(O)NR₂), entre otras posibilidades. En otro aspecto, el o los átomos de hidrógeno eliminados para formar el "grupo organilo", "grupo organileno" o "grupo orgánico" pueden estar unidos a un átomo de carbono que no pertenece a, y distante de, un grupo funcional, por ejemplo, -CH₂C(O)CH₃, -CH₂NR₂ y semejantes. Un "grupo organilo", "grupo organileno" o "grupo orgánico" puede ser alifático, incluyendo el ser cíclico o acíclico, o puede ser aromático. Los "grupos organilos", "grupos organilenos" y "grupos orgánicos" también engloban anillos que contienen heteroátomos, sistemas de anillos que contienen heteroátomos, anillos heteroaromáticos y sistemas de anillos heteroaromáticos. Los "grupos organilos", "grupos organilenos" y "grupos orgánicos" pueden ser lineales o ramificados a no ser que se especifique otra cosa. Finalmente, se indica que las definiciones de "grupo organilo",

"grupo organileno" o "grupo orgánico" incluyen "grupo hidrocarbilo", "grupo hidrocarbilenos", "grupo hidrocarburo", respectivamente, y "grupo alquilo", "grupo alquilenos" y "grupo alcano", respectivamente, como miembros.

El término "grupo hidrocarbilo" se usa en la presente memoria según la definición especificada por la IUPAC: un grupo univalente formado por la eliminación de un átomo de hidrógeno de un hidrocarburo (esto es, un grupo que contiene solo carbono e hidrógeno). Los ejemplos no limitativos de grupos hidrocarbilo incluyen etilo, fenilo, tolilo, propenilo y semejantes. De forma similar, un "grupo hidrocarbilenos" se refiere a un grupo formado por la eliminación de dos átomos de hidrógeno de un hidrocarburo, bien dos átomos de hidrógeno de un átomo de carbono o un átomo de hidrógeno de cada uno de dos átomos de carbono diferentes. Por lo tanto, según la terminología usada en la presente memoria, un "grupo hidrocarburo" se refiere a un grupo generalizado formado por la eliminación de uno o más átomos de hidrógeno (según sea necesario para el grupo particular) de un hidrocarburo. Un "grupo hidrocarbilo", "grupo hidrocarbilenos" y "grupo hidrocarburo" pueden ser grupos acíclicos o cíclicos y/o pueden ser lineales o ramificados. Un "grupo hidrocarbilo", "grupo hidrocarbilenos" y "grupo hidrocarburo" pueden incluir anillos, sistemas de anillos, sistemas aromáticos y sistemas de anillos aromáticos, que contienen solo carbono e hidrógeno. Los "grupos hidrocarbilos", "grupos hidrocarbilenos" y "grupos hidrocarburos" incluyen, como ejemplo, grupos arilo, arileno, areno, grupo alquilo, alquilenos, alcano, grupos cicloalquilo, cicloalquilenos, cicloalcano, grupos aralquilo, aralquilenos y aralcano, respectivamente, entre otros grupos como miembros.

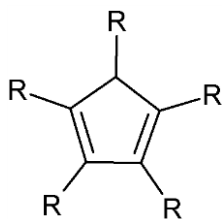
El término "grupo alquilo" se usa en la presente memoria según la definición especificada por la IUPAC: un grupo univalente formado por la eliminación de un átomo de hidrógeno de un alcano. De forma similar, un "grupo alquilenos" se refiere a un grupo formado por la eliminación de dos átomos de hidrógeno de un alcano (bien dos átomos de hidrógeno de un átomo de carbono o un átomo de hidrógeno de cada uno de dos átomos de carbono diferentes). Un "grupo alcano" es un término general que se refiere a un grupo formado por la eliminación de uno o más átomos de hidrógeno (según sea necesario para el grupo particular) de un alcano. Un "grupo alquilo", "grupo alquilenos" y "grupo alcano" pueden ser grupos acíclicos o cíclicos y/o pueden ser lineales o ramificados a no ser que se especifique otra cosa. El grupo alquilo primario, secundario y terciario derivan de la eliminación de un átomo de hidrógeno de un átomo de carbono primario, secundario, terciario, respectivamente, de un alcano. El grupo n-alquilo deriva de la eliminación de un átomo de hidrógeno de un átomo de carbono terminal de un alcano lineal. Los grupos RCH_2 ($\text{R} \neq \text{H}$), R_2CH ($\text{R} \neq \text{H}$) y R_3C ($\text{R} \neq \text{H}$) son grupos alquilo primarios, secundarios y terciarios, respectivamente.

Un sistema de catalizador para la preparación de un BIP comprende el producto de contacto de un complejo de metal de transición, un soporte activador y un cocatalizador opcional. El complejo de metal de transición se caracteriza por la fórmula general



en la que M es cromo y Z, R^1 y R^2 son ligandos coordinados con M y L_n es un grupo donante neutro en el que n es 0, 1 o 2. En otra realización, L_n puede ser THF, acetonitrilo, piridina, dietiléter o bipyridina. Z comprende un resto η^5 -cicloalquadienilo.

Z comprende un resto ciclopentadienilo y el complejo de metal de transición se denomina un "complejo medio sándwich". El resto ciclopentadienilo puede caracterizarse por la estructura general;



El grupo ciclopentadienilo puede comprender un grupo R que comprende $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ y los grupos R remanentes comprenden hidrógeno, de aquí en adelante designado Cp'. Alternativamente, el grupo ciclopentadienilo comprende un grupo R que comprende $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ y los grupos R remanentes comprenden hidrógeno y se designa de aquí en adelante Cp". Cp' y Cp" pueden prepararse usando cualquier metodología adecuada. Por ejemplo, las metodologías de preparación adecuadas se describen en Brieger, et al., J. Org. Chem. 36 (1971) p243; Bochmann, et al., en J. Organomet. Chem. 592 (1999); Theopold, et al., J. Am. Chem. Soc. 111 (1989) p9127; y Fendrick, et al., en Inorg. Synth., 29 (1992) p193, cada uno de los cuales se incorpora por referencia en la presente memoria en su totalidad.

En una realización R^1 y R^2 pueden ser diferentes. En otras realizaciones, R^1 y R^2 pueden ser el mismo. En una realización, cada uno de R^1 y R^2 pueden seleccionarse independientemente del grupo que consiste en un haluro, un grupo organilo o un grupo hidrocarbilo. En realizaciones, cada uno de R^1 y R^2 puede ser independientemente un haluro, un grupo organilo C_1 a C_{20} ; alternativamente, un grupo organilo C_1 a C_{10} ; o alternativamente un grupo organilo C_1 a C_5 . En otras realizaciones, cada uno de R^1 y R^2 puede ser independientemente un haluro, un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{20} ; alternativamente, un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{10} ; o alternativamente un grupo hidrocarbilo C_1 a C_5 .

En algunas realizaciones, cada uno de R^1 y R^2 puede seleccionarse independientemente del grupo que consiste en un haluro, un grupo alquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo cicloalquilo sustituido, un grupo arilo, un grupo arilo sustituido, un grupo heteroarilo y un grupo heteroarilo sustituido. En otras realizaciones, cada uno de R^1 y R^2 puede ser independientemente un haluro, un grupo alquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo cicloalquilo sustituido, un grupo arilo o un grupo arilo sustituido; alternativamente, un haluro; alternativamente, un grupo alquilo; alternativamente, un grupo cicloalquilo o un grupo cicloalquilo sustituido; alternativamente, un grupo arilo o un grupo arilo sustituido; o alternativamente, un grupo heteroarilo o un grupo heteroarilo sustituido. En otras realizaciones más, cada uno de R^1 y R^2 puede ser independientemente un haluro, alternativamente un grupo alquilo; alternativamente, un grupo cicloalquilo; alternativamente, un grupo cicloalquilo sustituido; alternativamente, un grupo arilo; alternativamente, un grupo arilo sustituido; alternativamente, un grupo heteroarilo; o alternativamente, un grupo heteroarilo sustituido.

En una realización, cada uno de R^1 y R^2 puede ser independientemente un fluoruro, cloruro, bromuro o yoduro; alternativamente, un fluoruro o cloruro; alternativamente, un cloruro. En algunas realizaciones, al menos dos de R^1 y R^2 son un haluro; alternativamente, R^1 y/o R^2 son cloruro.

En una realización, el grupo alquilo que puede utilizarse como un grupo R^1 y/o R^2 puede ser un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo, un grupo pentilo, un grupo hexilo, un grupo heptilo, un grupo octilo, un grupo nonilo, un grupo decilo, un grupo undecilo, un grupo dodecilo, un grupo tridecilo, un grupo tetradecilo, un grupo pentadecilo, un grupo hexadecilo, un grupo heptadecilo, un grupo octadecilo o un grupo nonadecilo; o alternativamente, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo, un grupo pentilo, un grupo hexilo, un grupo heptilo, un grupo octilo, un grupo nonilo o un grupo decilo. En algunas realizaciones, el grupo alquilo que puede utilizarse como un grupo R^1 y/o R^2 puede ser un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo, un grupo isobutilo, un grupo sec-butilo, un grupo terc-butilo, un grupo n-pentilo, un grupo isopentilo, un grupo sec-pentilo o un grupo neopentilo; alternativamente, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo isopropilo, un grupo terc-butilo o un grupo neopentilo; alternativamente, un grupo metilo; alternativamente, un grupo etilo; alternativamente, un grupo n-propilo; alternativamente, un grupo isopropilo; alternativamente, un grupo terc-butilo; o alternativamente, un grupo neopentilo.

En una realización, el grupo cicloalquilo que puede utilizarse como un grupo R^1 y/o R^2 puede ser un grupo ciclobutilo, un grupo ciclobutilo sustituido, un grupo ciclopentilo, un grupo ciclopentilo sustituido, un grupo ciclohexilo, un grupo ciclohexilo sustituido, un grupo cicloheptilo, un grupo cicloheptilo sustituido, un grupo ciclooctilo o un grupo ciclooctilo sustituido. En algunas realizaciones, el grupo cicloalquilo que puede utilizarse como un grupo R^1 y/o R^2 puede ser un grupo ciclopentilo, un grupo ciclopentilo sustituido, un grupo ciclohexilo o un grupo ciclohexilo sustituido. En otras realizaciones, el grupo cicloalquilo que puede utilizarse como un grupo R^1 y/o R^2 puede ser un grupo ciclobutilo o un grupo ciclobutilo sustituido; alternativamente, un grupo ciclopentilo o un grupo ciclopentilo sustituido; alternativamente, un grupo ciclohexilo o un grupo ciclohexilo sustituido; alternativamente, un grupo cicloheptilo o un grupo cicloheptilo sustituido; o alternativamente, un grupo ciclooctilo o un grupo ciclooctilo sustituido. En realizaciones adicionales, el grupo cicloalquilo que puede utilizarse como un grupo R^1 y/o R^2 puede ser un grupo ciclopentilo; alternativamente, un grupo ciclopentilo sustituido; un grupo ciclohexilo; o alternativamente, un grupo ciclohexilo sustituido. Los sustituyentes para el grupo cicloalquilo sustituido se describen independientemente en la presente memoria y pueden utilizarse sin limitación para describir adicionalmente el grupo cicloalquilo sustituido que puede utilizarse como un grupo R^1 y/o R^2 .

En un aspecto, el o los grupos arilos que pueden utilizarse como un grupo R^1 y/o R^2 pueden ser un grupo fenilo, un grupo fenilo sustituido, un grupo naftilo o un grupo naftilo sustituido. En una realización, el o los grupos arilos que pueden utilizarse como un grupo R^1 y/o R^2 pueden ser un grupo fenilo o un grupo fenilo sustituido; alternativamente, un grupo naftilo o un grupo naftilo sustituido; alternativamente, un grupo fenilo o un grupo naftilo; o alternativamente, un grupo fenilo sustituido o un grupo naftilo sustituido.

En una realización, el grupo fenilo sustituido que puede utilizarse como un grupo R^1 y/o R^2 puede ser un grupo fenilo sustituido en 2, un grupo fenilo sustituido en 3, un grupo fenilo sustituido en 4, un grupo fenilo disustituido en 2,4, un grupo fenilo disustituido en 2,6, un grupo fenilo disustituido en 3,5 o un grupo fenilo trisustituido en 2,4,6. En otras realizaciones, el grupo fenilo sustituido que puede utilizarse como un grupo R^1 y/o R^2 puede ser un grupo fenilo sustituido en 2, un grupo fenilo sustituido en 4, un grupo fenilo disustituido en 2,4 o un grupo fenilo disustituido en 2,6; alternativamente, un grupo fenilo sustituido en 3 o un grupo fenilo disustituido en 3,5; alternativamente, un grupo fenilo sustituido en 2 o un grupo fenilo sustituido en 4; alternativamente, un grupo fenilo disustituido en 2,4 o un grupo fenilo disustituido en 2,6; alternativamente, un grupo fenilo sustituido en 2; alternativamente, un grupo fenilo sustituido en 3; alternativamente, un grupo fenilo sustituido en 4; alternativamente, un grupo fenilo disustituido en 2,4; alternativamente, un grupo fenilo disustituido en 2,6; alternativamente, un grupo fenilo disustituido en 3,5; o alternativamente, un grupo fenilo trisustituido en 2,4,6.

En una realización, cada sustituyente o sustituyentes distintos de hidrógeno para el grupo cicloalquilo sustituido, grupo arilo sustituido o grupo heteroarilo sustituido que puede utilizarse como un grupo R^1 y/o R^2 puede seleccionarse independientemente de un haluro, un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{10} o un grupo hidrocarboxi C_1 a C_{10} ; alternativamente, un haluro o un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{10} ; alternativamente, un haluro o un grupo hidrocarboxi C_1 a C_{10} ; alternativamente, un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{10} o un grupo hidrocarboxi C_1 a C_{10} ; alternativamente, un haluro; alternativamente, un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{10} ; o alternativamente, un grupo hidrocarboxi C_1 a C_{10} . En algunas realizaciones, cada sustituyente o sustituyentes distintos de hidrógeno para el grupo cicloalquilo sustituido, grupo arilo sustituido o grupo heteroarilo

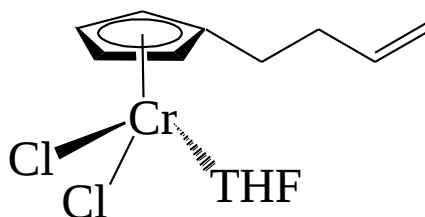
sustituido que puede utilizarse como un grupo R^1 y/o R^2 puede seleccionarse independientemente de un haluro, un grupo hidrocarbilo C_1 a C_5 o un grupo hidrocarboxi C_1 a C_5 ; alternativamente, un haluro o un grupo hidrocarbilo C_1 a C_5 ; alternativamente, un haluro o un grupo hidrocarboxi C_1 a C_5 ; alternativamente, un grupo hidrocarbilo C_1 a C_5 o un grupo hidrocarboxi C_1 a C_5 ; alternativamente, un haluro; alternativamente, un grupo hidrocarbilo C_1 a C_5 ; o alternativamente, un grupo hidrocarboxi C_1 a C_5 . Los haluros, grupos hidrocarbilo y grupos hidrocarboxi sustituyentes específicos se describen independientemente en la presente memoria y pueden utilizarse sin limitación para describir adicionalmente los sustituyentes para el grupo cicloalquilo sustituido, grupo arilo sustituido o grupo heteroarilo sustituido que puede utilizarse como un grupo R^1 y/o R^2 .

En una realización, cualquier sustituyente haluro de un grupo cicloalquilo sustituido (general o específico), grupo arilo sustituido (general o específico), heteroarilo sustituido (general o específico) puede ser un fluoruro, cloruro, bromuro o yoduro; alternativamente, un fluoruro o cloruro. En algunas realizaciones, cualquier sustituyente haluro de un grupo cicloalquilo sustituido (general o específico), grupo arilo sustituido (general o específico), heteroarilo sustituido (general o específico) puede ser un fluoruro; alternativamente, un cloruro; alternativamente, un bromuro; o alternativamente, un yoduro.

En una realización, cualquier sustituyente hidrocarbilo de un grupo cicloalquilo sustituido (general o específico), grupo arilo sustituido (general o específico) o heteroarilo sustituido (general o específico) puede ser un grupo alquilo, un grupo arilo o un grupo aralquilo; alternativamente, un grupo alquilo; alternativamente, un grupo arilo o un grupo aralquilo. Generalmente, los grupos sustituyentes alquilo, arilo y aralquilo pueden tener el mismo número de átomos de carbono que el grupo sustituyente hidrocarbilo descrito en la presente memoria. En una realización, cualquier sustituyente alquilo de un grupo cicloalquilo sustituido (general o específico), grupo arilo sustituido (general o específico), heteroarilo sustituido (general o específico) puede ser un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo, un grupo sec-butilo, un grupo isobutilo, un grupo terc-butilo, un grupo n-pentilo, un grupo 2-pentilo, un grupo 3-pentilo, un grupo 2-metil-1-butilo, un grupo terc-pentilo, un grupo 3-metil-1-butilo, un grupo 3-metil-2-butilo o un grupo neopentilo; alternativamente, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo isopropilo, un grupo terc-butilo o un grupo neopentilo; alternativamente, un grupo metilo; alternativamente, un grupo etilo; alternativamente, un grupo isopropilo; alternativamente, un grupo terc-butilo; o alternativamente, un grupo neopentilo. En una realización, cualquier sustituyente arilo de un grupo cicloalquilo sustituido (general o específico), grupo arilo sustituido (general o específico), heteroarilo sustituido (general o específico) puede ser un grupo fenilo, un grupo tolilo, un grupo xililo o un grupo 2,4,6-trimetilfenilo; alternativamente, un grupo fenilo; alternativamente, un grupo tolilo, alternativamente, un grupo xililo; o alternativamente, un grupo 2,4,6-trimetilfenilo. En una realización, cualquier sustituyente aralquilo de un grupo cicloalquilo sustituido (general o específico), grupo arilo sustituido (general o específico), heteroarilo sustituido (general o específico) puede ser un grupo bencilo.

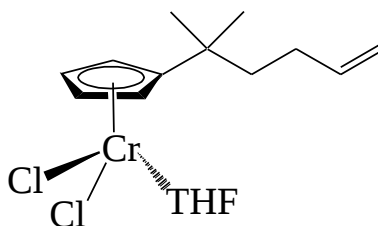
En una realización, cualquier sustituyente hidrocarboxi de un grupo cicloalquilo sustituido (general o específico), grupo arilo sustituido (general o específico), heteroarilo sustituido (general o específico) puede ser un grupo alcoxi, un grupo ariloxi o un grupo aralcoxi; alternativamente, un grupo alcoxi; alternativamente, un grupo ariloxi o un grupo aralcoxi. Generalmente, los grupos sustituyentes alcoxi, ariloxi y aralcoxi pueden tener el mismo número de átomos de carbono que el grupo sustituyente hidrocarboxi descrito en la presente memoria. En una realización, cualquier sustituyente alcoxi de un grupo cicloalquilo sustituido (general o específico), grupo arilo sustituido (general o específico), heteroarilo sustituido (general o específico) puede ser un grupo metoxi, un grupo etoxi, un grupo n-propoxi, un grupo isopropoxi, un grupo n-butoxi, un grupo sec-butoxi, un grupo isobutoxi, un grupo terc-butoxi, un grupo n-pentoxi, un grupo 2-pentoxi, un grupo 3-pentoxi, un grupo 2-metil-1-butoxi, un grupo terc-pentoxi, un grupo 3-metil-1-butoxi, un grupo 3-metil-2-butoxi o un grupo neopentoxi; alternativamente, un grupo metoxi, un grupo etoxi, un grupo isopropoxi, un grupo terc-butoxi o un grupo neopentoxi; alternativamente, un grupo metoxi; alternativamente, un grupo etoxi; alternativamente, un grupo isopropoxi; alternativamente, un grupo terc-butoxi; o alternativamente, un grupo neopentoxi. En una realización, cualquier sustituyente aroxi de un grupo cicloalquilo sustituido (general o específico), grupo arilo sustituido (general o específico), heteroarilo sustituido (general o específico) puede ser un grupo fenoxi, un grupo toloxi, un grupo xiloxi o un grupo 2,4,6-trimetilfenoxi; alternativamente, un grupo fenoxi; alternativamente, un grupo toloxi, alternativamente, un grupo xiloxi; o alternativamente, un grupo 2,4,6-trimetilfenoxi. En una realización, cualquier sustituyente aralcoxi de un grupo cicloalquilo sustituido (general o específico), grupo arilo sustituido (general o específico), heteroarilo sustituido (general o específico) puede ser un grupo benzoxi.

En una realización, un complejo de metal de transición adecuado para uso en esta descripción comprende $Cp^*Cr(Cl)_2(THF)$ como se representa por la Fórmula II.



Fórmula II

En una realización, un complejo de metal de transición adecuado para uso en esta descripción comprende $\text{Cp}^*\text{Cr}(\text{Cl})_2(\text{THF})$ como se representa por la Fórmula III.



Fórmula III

Alternativamente, el sistema de catalizador comprende más de uno de los complejos de metal de transición.

- 5 Un sistema de catalizador para la preparación de un BIP puede comprender además un soporte activador. La presente descripción engloba varias composiciones de catalizador que contienen un activador, que puede ser un soporte activador. En un aspecto, el soporte activador comprende un óxido sólido tratado químicamente. Alternativamente, el soporte activador puede comprender un mineral de arcilla, una arcilla pilarizada, una arcilla exfoliada, una arcilla exfoliada gelificada en otra matriz de óxido, un mineral silicato en capas, un mineral silicato no en capas, un mineral aluminosilicato en capas, un mineral aluminosilicato no en capas o cualquier combinación de estos.

Generalmente, los óxidos sólidos tratados químicamente presentan una acidez aumentada comparado con el compuesto óxido sólido no tratado correspondiente. El óxido sólido tratado químicamente también funciona como un activador del catalizador comparado con el óxido sólido no tratado correspondiente. 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 soporte activador es evidente en la actividad aumentada de la composición de catalizador como un todo, comparado con una composición de catalizador que contiene el óxido sólido no tratado correspondiente. Sin embargo, se cree que el óxido sólido tratado químicamente puede funcionar como un activador, incluso en ausencia de un compuesto de organoaluminio, aluminóxanos, compuestos de organoboro u organoborato, compuestos iónicos ionizantes y semejantes.

El óxido sólido tratado químicamente puede comprender un óxido sólido tratado con un anión aceptor de electrones. Aunque no se pretende la vinculación a la siguiente afirmación, se cree que el tratamiento del óxido sólido con un componente aceptor de electrones aumenta o potencia la acidez del óxido. Así, bien el soporte activador presenta acidez de Lewis o Brønsted que es típicamente mayor que la fuerza ácida de Lewis o Brønsted del óxido sólido no tratado o el soporte activador tiene un mayor número de sitios ácidos que el óxido sólido no tratado, o ambos. Un método para cuantificar la acidez de los materiales óxidos sólidos tratados químicamente y no tratados es comparar las actividades de polimerización de los óxidos tratados y no tratados en reacciones catalizadas por ácido.

Los óxidos sólidos tratados químicamente de esta 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. El óxido sólido se trata químicamente con un componente aceptor de electrones, típicamente un anión aceptor de electrones, para formar un soporte activador.

Según un aspecto de la presente descripción, el óxido sólido usado para preparar el óxido sólido tratado químicamente tiene un volumen de poro mayor de aproximadamente 0,1 cc/g. Según otro aspecto de la presente descripción, el óxido sólido tiene un volumen de poro mayor de aproximadamente 0,5 cc/g. Según otro aspecto más de la presente descripción, el óxido sólido tiene un volumen de poro mayor de aproximadamente 1,0 cc/g.

En otro aspecto, el óxido sólido tiene un área superficial de aproximadamente 100 a aproximadamente 1.000 m²/g. En otro aspecto más, el óxido sólido tiene un área superficial de aproximadamente 200 a aproximadamente 800 m²/g. En otro aspecto más de la presente descripción, el óxido sólido tiene un área superficial de aproximadamente 250 a aproximadamente 600 m²/g.

El óxido sólido tratado químicamente puede comprender un óxido sólido inorgánico que comprende oxígeno y uno o más elementos seleccionados del Grupo 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 o 15 de la tabla periódica o que comprende oxígeno y uno o más elementos seleccionados de los elementos lantánidos o actínidos (Véase: Hawley's Condensed Chemical Dictionary, 11^a Ed., John Wiley & Sons, 1995; Cotton, F.A., Wilkinson, G., Murillo, C. A., y Bochmann, M., Advanced Inorganic Chemistry, 6^a 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 o compuestos óxidos sólidos que pueden usarse para formar el óxido sólido tratado químicamente incluyen, pero no están limitados a, Al₂O₃, B₂O₃, BeO, Bi₂O₃, CdO, Co₃O₄, Cr₂O₃, CuO, Fe₂O₃, Ga₂O₃, La₂O₃, Mn₂O₃, MoO₃, NiO, P₂O₅, Sb₂O₅, SiO₂, SnO₂, SrO, ThO₂, TiO₂, V₂O₅, WO₃, Y₂O₃, ZnO, ZrO₂ y semejantes, incluyendo óxidos mixtos de estos y combinaciones de estos. Por ejemplo, el óxido sólido puede

comprender sílice, alúmina, sílice-alúmina, alúmina recubierta con sílice, fosfato de aluminio, aluminofosfato, heteropolitungstato, titania, circonia, magnesia, boria, óxido de cinc, óxidos mixtos de estos o cualquier combinación de estos.

El óxido sólido de esta descripción engloba materiales óxidos tales como alúmina, compuestos "óxidos mixtos" de esta tales como sílice-alúmina y combinaciones y mezclas de estos. Los compuestos óxidos mixtos tales como sílice-alúmina pueden ser fases químicas únicas o múltiples con más de un metal combinado con oxígeno para formar un compuesto óxido sólido. Los ejemplos de óxidos mixtos que pueden usarse en el soporte activador de la presente descripción incluyen, pero no están limitados a, sílice-alúmina, sílice-titania, sílice-circonia, zeolitas, varios minerales de arcilla, alúmina-titania, alúmina-circonia, cinc-aluminato, alúmina-boria, sílice-boria, aluminofosfato-sílice, titania-circonia y semejantes. El óxido sólido de esta descripción también engloba materiales óxidos tales como alúmina recubierta con sílice, como se describe en la Publicación de Patente U.S. No. 2010-0076167, cuya descripción se incorpora en la presente memoria por referencia en su totalidad.

El componente aceptor de electrones usado para tratar el óxido sólido puede ser cualquier componente que incremente la acidez de Lewis o Brønsted del óxido sólido después del tratamiento (comparado con el óxido sólido que no se trata 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, tal como un compuesto orgánico volátil, que sirve como una fuente o precursor para ese anión. Los ejemplos de aniones aceptores de electrones incluyen, pero no están limitados a, sulfato, bisulfato, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fluorosulfato, fluoroborato, fosfato, fluorofosfato, trifluoroacetato, triflato, fluorocirconato, fluorotitanato, fosfotungstato y semejantes, incluyendo mezclas y combinaciones de estos. Además, también pueden emplearse en la presente descripción otros compuestos iónicos o no iónicos que sirven como fuentes para estos aniones aceptores de electrones. Se contempla que el anión aceptor de electrones puede ser, o puede comprender, fluoruro, cloruro, bromuro, fosfato, triflato, bisulfato o sulfato y semejantes, o cualquier combinación de estos, en algunos aspectos de esta descripción. 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 semejantes o cualquier combinación de estos.

Así, por ejemplo, el soporte activador (p. ej., óxido sólido tratado químicamente) usado en las composiciones de catalizador de la presente descripción (p. ej., BIP) puede ser, o puede comprender, alúmina fluorada, alúmina clorada, alúmina bromada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina clorada, sílice-alúmina bromada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-circonia fluorada, sílice-circonia clorada, sílice-circonia bromada, sílice-circonia sulfatada, sílice-titania fluorada, alúmina recubierta con sílice fluorada, alúmina recubierta con sílice sulfatada, alúmina recubierta con sílice fosfatada y semejantes o combinaciones de estos. En un aspecto, el soporte activador puede ser, o puede comprender, alúmina fluorada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina sulfatada, alúmina recubierta con sílice fluorada, alúmina recubierta con sílice sulfatada, alúmina recubierta con sílice fosfatada y semejantes o cualquier combinación de estos. En otro aspecto, el soporte activador comprende alúmina fluorada; alternatively, comprende alúmina clorada; alternatively, comprende alúmina sulfatada; alternatively, comprende sílice-alúmina fluorada; alternatively, comprende sílice-alúmina sulfatada; alternatively, comprende sílice-circonia fluorada; alternatively, comprende sílice-circonia clorada; o alternatively, comprende alúmina recubierta con sílice fluorada.

Cuando el componente aceptor de electrones comprende una sal de un anión aceptor de electrones, el contraión o catión de esa sal puede seleccionarse de cualquier catión que permita que la sal revierta o se descomponga al ácido durante la calcinación. Los factores que dictan la idoneidad de la sal particular para servir como una fuente para el anión aceptor de electrones incluyen, pero no están limitados a, la solubilidad de la sal en el disolvente deseado, la ausencia de reactividad adversa del catión, los efectos de emparejamiento de iones entre el catión y el anión, las propiedades higroscópicas conferidas a la sal por el catión y semejantes, y la estabilidad térmica del anión. Los ejemplos de cationes adecuados en la sal del anión aceptor de electrones incluyen, pero no están limitados a, amonio, trialquil amonio, tetraalquil amonio, tetraalquil fosfonio, H^+ , $[H(OEt_2)_2]^+$ y semejantes.

Además, pueden usarse combinaciones de uno o más diferentes aniones aceptores de electrones, en proporciones variadas, para personalizar la acidez específica del soporte activador hasta el nivel deseado. Las combinaciones de componentes aceptores de electrones pueden ponerse en contacto con el material óxido simultáneamente o individualmente, y en cualquier orden que rinda la acidez deseada del óxido sólido tratado químicamente. Por ejemplo, un aspecto de esta descripción es el empleo de dos o más compuestos fuente del anión aceptor de electrones en dos o más etapas de contacto separadas.

Así, un ejemplo de dicho proceso mediante el que se prepara un óxido sólido tratado químicamente es como sigue: un óxido sólido seleccionado, o una combinación de óxidos sólidos, se pone en contacto con un primer compuesto fuente de anión aceptor de electrones para formar una primera mezcla; esta primera mezcla se calina y después se pone en contacto con un segundo compuesto fuente de anión aceptor de electrones para formar una segunda mezcla; la segunda mezcla se calina entonces para formar un óxido sólido tratado. En dicho proceso, el primer y segundo compuestos fuente de anión aceptor de electrones son bien el mismo compuesto o compuestos diferentes.

Según otro aspecto de la presente descripción, el óxido sólido tratado químicamente comprende un material óxido sólido inorgánico, un material óxido mixto o una combinación de materiales óxidos inorgánicos, que se trata químicamente con un componente aceptor de electrones y se trata opcionalmente con una fuente de metal, incluyendo sales metálicas, iones metálicos u otros compuestos que contienen metal. Los ejemplos no limitativos del metal o ion metálico incluyen cinc, níquel, vanadio, titanio, plata, cobre, galio, estaño, tungsteno, molibdeno, circonio y semejantes o combinaciones de estos. Los ejemplos de óxidos sólidos tratados químicamente que contienen un metal o ion metálico incluyen, pero no están limitados a, alúmina clorada impregnada con cinc, alúmina fluorada impregnada con titanio, alúmina fluorada impregnada con cinc, sílice-alúmina clorada impregnada con cinc, sílice-alúmina fluorada impregnada con cinc, alúmina sulfatada impregnada con cinc, aluminato de cinc clorado, aluminato de cinc fluorado, aluminato de cinc sulfatado, alúmina recubierta con sílice tratada con ácido hexafluorotitanico, alúmina recubierta con sílice tratada con cinc y después fluorada y semejantes o cualquier combinación de estos.

Puede usarse cualquier método para impregnar el material óxido sólido con un metal. El método mediante el que el óxido se pone en contacto con una fuente metálica, típicamente una sal o compuesto que contiene metal, puede incluir, pero no está limitado a, gelificación, cogelificación, impregnación de un compuesto en otro y semejantes. Si se desea, el compuesto que contiene metal se añade a o se impregna en el óxido sólido en forma de disolución y posteriormente se convierte en el metal de soporte después de la calcinación. De acuerdo con esto, el óxido sólido inorgánico puede comprender además un metal seleccionado de cinc, titanio, níquel, vanadio, plata, cobre, galio, estaño, tungsteno, molibdeno y semejantes o combinaciones de estos metales. Por ejemplo, frecuentemente se usa el cinc para impregnar el óxido sólido porque puede proporcionar una actividad de catalizador mejorada a un coste bajo.

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

Se usan varios procesos para formar el óxido sólido tratado químicamente útil en la presente descripción. El óxido sólido tratado químicamente puede comprender el producto de contacto de uno o más óxidos sólidos con una o más fuentes de anión aceptor de electrones. No se requiere que el óxido sólido se calcine antes de ponerse en contacto con la fuente de anión aceptor de electrones. El producto de contacto se calcina típicamente bien durante o después de que el óxido sólido se pone en contacto con la fuente de anión aceptor de electrones. El óxido sólido puede calcinarse o no calcinarse. Se han reportado varios procesos para preparar soportes activadores de óxido sólido que pueden emplearse en esta descripción. Por ejemplo, dichos métodos se describen en las Patentes U.S. Nos. 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; 6.750.302; 7.226.886; 7.294.599; 7.601.655; y 7.732.542 cuyas descripciones se incorporan en la presente memoria por referencia en su totalidad.

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, el material óxido sólido se trata químicamente opcionalmente con un ion metálico y después se calcina para formar un óxido sólido que contiene metal o impregnado con metal tratado químicamente. 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 que el óxido se pone en contacto con el componente aceptor de electrones, típicamente una sal o un ácido de un anión aceptor de electrones, puede incluir, pero no está limitado a, gelificación, cogelificación, impregnación de un compuesto en otro y semejantes. Así, después de cualquier método de puesta en contacto, la mezcla contactada del óxido sólido, anión aceptor de electrones y el ion metálico opcional se calcina.

El soporte activador de óxido sólido (es decir, óxido sólido tratado químicamente) puede producirse así por un proceso 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 soporte activador de óxido sólido.

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

- 1) poner en contacto un óxido sólido (u 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 soporte activador de óxido sólido.

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

La calcinación del óxido sólido tratado se lleva a cabo generalmente en una atmósfera ambiental, típicamente en una atmósfera ambiental 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 puede llevarse a cabo a una temperatura de aproximadamente 300°C a aproximadamente 800°C o, alternativamente, a una temperatura de aproximadamente 400°C a aproximadamente 700°C. La calcinación puede llevarse a cabo durante aproximadamente 30 minutos a aproximadamente 50 horas o durante aproximadamente 1 hora a aproximadamente 15 horas. Así, por ejemplo, la calcinación puede llevarse a cabo durante aproximadamente 1 a aproximadamente 10 horas a una temperatura de aproximadamente 350°C a aproximadamente 550°C. Puede emplearse cualquier atmósfera ambiental adecuada durante la calcinación. Generalmente, la calcinación se lleva a cabo en una atmósfera oxidante, tal como aire. Alternativamente, puede usarse una atmósfera inerte, tal como nitrógeno o argón, o una atmósfera reductora, tal como hidrógeno o monóxido de carbono.

Según un aspecto de la presente descripción, el material de óxido sólido se trata con una fuente de ion haluro, ion sulfato o una combinación de aniones, se trata opcionalmente con un ion metálico, y después se calcina para proporcionar el óxido sólido tratado químicamente en la forma de un sólido particulado. Por ejemplo, el material de óxido sólido puede tratarse con una fuente de sulfato (denominada un "agente sulfatante"), una fuente de ion cloruro (denominada un "agente clorante"), una fuente de ion fluoruro (denominada un "agente fluorante") o una combinación de estos y calcinarse para proporcionar el activador de óxido sólido. Los soportes activadores ácidos útiles incluyen, pero no están limitados a, alúmina bromada, alúmina clorada, alúmina fluorada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina bromada, sílice-alúmina clorada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-circonia bromada, sílice-circonia clorada, sílice-circonia fluorada, sílice-circonia sulfatada, sílice-titania fluorada, alúmina tratada con ácido hexafluorotitanico, alúmina recubierta con sílice tratada con ácido hexafluorotitanico, sílice-alúmina tratada con ácido hexafluorocircónico, sílice-alúmina tratada con ácido trifluoroacético, boria-alúmina fluorada, sílice tratada con ácido tetrafluorobórico, alúmina tratada con ácido tetrafluorobórico, alúmina tratada con ácido hexafluorofosfórico, una arcilla pilarizada, tal como montmorillonita pilarizada, tratada opcionalmente con fluoruro, cloruro o sulfato; alúmina fosfatada u otros aluminofosfatos tratados opcionalmente con sulfato, fluoruro o cloruro; o cualquier combinación de los anteriores. Además, cualquiera de estos soportes activadores puede tratarse opcionalmente con un ion metálico.

El óxido sólido tratado químicamente puede comprender un óxido sólido fluorado en la forma de un sólido particulado. El óxido sólido fluorado puede formarse poniendo en contacto un óxido sólido con un agente fluorante. El ion fluoruro puede añadirse al óxido formando una suspensión de sólidos del óxido en un disolvente adecuado tal como alcohol o agua incluyendo, pero no limitado a, los alcoholes de uno a tres carbonos debido a su volatilidad y baja tensión superficial. Los ejemplos de agentes fluorantes adecuados incluyen, pero no están limitados a, ácido fluorhídrico (HF), fluoruro de amonio (NH_4F), bifluoruro de amonio (NH_4HF_2), tetrafluoroborato de amonio (NH_4BF_4), silicofluoruro de amonio (hexafluorosilicato) ($(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$), hexafluorofosfato de amonio (NH_4PF_6), ácido hexafluorotitanico (H_2TiF_6), ácido amonio hexafluorotitanico ($(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$), ácido hexafluorocircónico (H_2ZrF_6), AlF_3 , NH_4AlF_4 , análogos de estos y combinaciones de estos. También pueden emplearse el ácido triflico y triflato de amonio. Por ejemplo, puede usarse bifluoruro de amonio (NH_4HF_2) como el agente fluorante, debido a su facilidad de uso y disponibilidad.

Si se desea, el óxido sólido se trata con un agente fluorante durante la etapa de calcinación. Puede usarse cualquier agente fluorante capaz de ponerse en contacto completamente con el óxido sólido durante la etapa de calcinación. Por ejemplo, además de los agentes fluorantes descritos previamente, pueden usarse agentes fluorantes orgánicos volátiles. Los ejemplos de agentes fluorantes orgánicos volátiles útiles en este aspecto de la descripción incluyen, pero no están limitados a, freones, perfluorohexano, perfluorobenceno, fluorometano, trifluoroetanol y semejantes y combinaciones de estos. Las temperaturas de la calcinación deben ser generalmente lo suficientemente altas como para descomponer el compuesto y liberar fluoruro. También pueden usarse fluoruro de hidrógeno (HF) gaseoso o flúor (F_2) en sí mismo con el óxido sólido si se flúora mientras se calcina. También pueden emplearse 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 fluorante es vaporizar un agente fluorante en una corriente de gas usada para fluidizar el óxido sólido durante la calcinación.

De forma similar, en otro aspecto de esta descripción, el óxido sólido tratado químicamente comprende un óxido sólido clorado en la forma de un sólido particulado. El óxido sólido clorado se forma poniendo en contacto un óxido sólido con un agente clorante. El ion cloruro puede añadirse al óxido formando una suspensión de sólidos del óxido en un disolvente adecuado. El óxido sólido puede tratarse con un agente clorante durante la etapa de calcinación. Puede usarse cualquier agente clorante capaz de servir como una fuente de cloruro y que se pone en contacto completamente con el óxido durante la etapa de calcinación, tal como SiCl_4 , SiMe_2Cl_2 , TiCl_4 , BCl_3 , y semejantes, incluyendo mezclas de estos. Pueden usarse agentes clorantes orgánicos volátiles. Los ejemplos de agentes

clorantes orgánicos volátiles adecuados incluyen, pero no están limitados a, determinados freones, perclorobenceno, clorometano, diclorometano, cloroformo, tetracloruro de carbono, tricloroetanol, y semejantes, o cualquier combinación de estos. También puede usarse cloruro de hidrógeno gaseoso o cloro en sí mismo con el óxido sólido durante la calcinación. Un método conveniente para poner en contacto el óxido con el agente clorante es vaporizar un agente clorante en una corriente de gas usada para fluidizar el óxido sólido durante la calcinación.

La cantidad de ion fluoruro o cloruro presente antes de la calcinación del óxido sólido es generalmente de aproximadamente 1 a aproximadamente 50 % en peso, en el que el porcentaje en peso se basa en el peso del óxido sólido, por ejemplo, sílice-alúmina, antes de la calcinación. Según otro aspecto de esta descripción, la cantidad de ion fluoruro o cloruro presente antes de la calcinación del óxido sólido es de aproximadamente 1 a aproximadamente 25 % en peso, y según otro aspecto de esta descripción, de aproximadamente 2 a aproximadamente 20 % en peso. Según otro aspecto más de esta descripción, la cantidad de ion fluoruro o cloruro presente antes de la calcinación del óxido sólido es de aproximadamente 4 a aproximadamente 10 % en peso. Una vez impregnado con el haluro, el óxido halogenado puede secarse por cualquier método adecuado incluyendo, pero no limitado a, filtración con succión seguido de evaporación, secado en vacío, secado por pulverización, y semejantes, aunque también es posible iniciar la etapa de calcinación inmediatamente sin secar el óxido sólido impregnado.

La sílice-alúmina usada para preparar la sílice-alúmina tratada típicamente tiene un volumen de poro mayor de aproximadamente 0,5 cc/g. Según un aspecto de la presente descripción, el volumen de poro es mayor de aproximadamente 0,8 cc/g, y según otro aspecto de la presente descripción, mayor de aproximadamente 1,0 cc/g. Además, la sílice-alúmina tiene generalmente un área superficial mayor de aproximadamente 100 m²/g. Según otro aspecto de esta descripción, el área superficial es mayor de aproximadamente 250 m²/g. Según otro aspecto más, el área superficial es mayor de aproximadamente 350 m²/g.

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 esta descripción, el contenido de alúmina de la sílice-alúmina es de aproximadamente 5 a aproximadamente 50 % en peso o de aproximadamente 8 % a aproximadamente 30 %, de alúmina en peso. Según otro aspecto, pueden emplearse compuestos de sílice-alúmina con un alto contenido de alúmina, en el que el contenido de alúmina de estos compuestos de sílice-alúmina varía típicamente de aproximadamente 60 % a aproximadamente 90 % o de aproximadamente 65 % a aproximadamente 80 %, de alúmina en peso. Según otro aspecto más de esta descripción, el componente de óxido sólido comprende alúmina sin sílice, y según otro aspecto de esta descripción, el componente de óxido sólido comprende sílice sin alúmina.

El óxido sólido sulfatado comprende sulfato y un componente de óxido sólido, tal como alúmina o sílice-alúmina, en la forma de un sólido particulado. Opcionalmente, el óxido sulfatado se trata además con un ion metálico de manera que el óxido sulfatado calcinado comprende 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 por un proceso en el que la alúmina se trata con una fuente de sulfato, por ejemplo, ácido sulfúrico o una sal sulfato tal como sulfato de amonio. Este proceso se realiza generalmente mediante la formación de una suspensión de sólidos de la alúmina en un disolvente adecuado, tal como alcohol o agua, en el que se ha añadido la concentración deseada del agente sulfatante. Los disolventes orgánicos adecuados incluyen, pero no están limitados a, los alcoholes de uno a tres carbonos debido a su volatilidad y baja tensión superficial.

Según un aspecto de esta descripción, la cantidad de ion sulfato presente antes de la calcinación es de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 100 partes en peso de ion sulfato a aproximadamente 100 partes en peso de óxido sólido. Según otro aspecto de esta descripción, la cantidad de ion sulfato presente antes de la calcinación es de aproximadamente 1 a aproximadamente 50 partes en peso de ion sulfato a aproximadamente 100 partes en peso de óxido sólido y según otro aspecto más de esta descripción, de aproximadamente 5 a aproximadamente 30 partes en peso de ion sulfato a aproximadamente 100 partes en peso de óxido sólido. Estas relaciones en peso se basan en el peso del óxido sólido antes de la calcinación. Una vez impregnado con sulfato, el óxido sulfatado puede secarse por cualquier método adecuado incluyendo, pero no limitado a, filtración con succión seguido de evaporación, secado en vacío, secado por pulverización, y semejantes, aunque también es posible iniciar la etapa de calcinación inmediatamente.

Según otro aspecto de la presente descripción, el soporte activador usado para preparar las composiciones de catalizador de esta descripción comprende un soporte activador de intercambio de iones, incluyendo, pero no limitado a, compuestos o minerales de silicato y aluminosilicato, bien con estructuras en capas o no en capas y combinaciones de estos. En otro aspecto de esta descripción, se usan los aluminosilicatos en capas con intercambio de iones, tales como arcillas pilarizadas, como soportes activadores. Cuando el soporte activador ácido comprende un soporte activador con intercambio de iones, puede tratarse opcionalmente con al menos un anión aceptor de electrones tales como los analizados en la presente memoria, aunque típicamente el soporte activador con intercambio de iones no se trata con un anión aceptor de electrones.

Según otro aspecto de la presente descripción, el soporte activador de esta descripción comprende minerales de arcilla que tienen cationes intercambiables y capas capaces de expandirse. Los soportes activadores de mineral de arcilla típicos incluyen, pero no están limitados a, aluminosilicatos en capas con intercambio de iones tales como

arcillas pilarizadas. Aunque se usa el término "soporte", no se pretende que se considere como un componente inerte de la composición de catalizador, sino que debe considerarse una parte activa de la composición de catalizador, debido a su asociación íntima con el componente metaloceno.

Según otro aspecto de la presente descripción, los materiales de arcilla de esta descripción engloban materiales bien en su estado natural o que se han tratado con varios iones mediante humectación, intercambio iónico o pilarización. Típicamente, el soporte activador de material de arcilla de esta descripción comprende arcillas que se han sometido a intercambio de iones con cationes grandes, incluyendo cationes complejos metálicos polinucleares altamente cargados. Sin embargo, los soportes activadores de material de arcilla de esta descripción también engloban arcillas que se han sometido a intercambio de iones con sales simples, incluyendo, pero no limitado a, 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 soporte activador comprende una arcilla pilarizada. El término "arcilla pilarizada" se usa para hacer referencia a materiales de arcilla que se han sometido a intercambio de iones con cationes grandes, típicamente polinucleares, complejos metálicos altamente cargados. Los ejemplos de dichos iones incluyen, pero no están limitados a, iones Keggin que pueden tener cargas tales como 7+, varios polioxometalatos y otros iones grandes. Así, el término pilarización se refiere a una reacción de intercambio simple en la que los cationes intercambiables de un material de arcilla se reemplazan con iones grandes altamente cargados, tales como iones Keggin. Estos cationes poliméricos se inmovilizan entonces en las intercapas de la arcilla y cuando se calcinan se convierten en "pilares" de óxido metálico, que soportan eficazmente las capas de arcilla como estructuras semejantes a columnas. Así, una vez la arcilla se seca y se calcina para producir los pilares de soporte entre las capas de arcilla, la estructura de entramado expandida se mantiene y se aumenta la porosidad. Los poros resultantes pueden variar en forma y tamaño como una función del material de pilarización y el material de arcilla parental usado. Los ejemplos de pilarización y arcillas pilarizadas se encuentran en T.J. Pinnavaia, *Science* 220 (4595), 365-371 (1983); J.M. Thomas, *Intercalation Chemistry*, (S. Whittington y A. Jacobson, eds.) Cap. 3, p. 55-99, Academic Press, Inc., (1972); Patentes U.S. Nos. 4.452.910; 5.376.611; y 4.060.480; cuyas descripciones se incorporan en la presente memoria por referencia en su totalidad.

El proceso de pilarización utiliza minerales de arcilla que tienen cationes intercambiables y capas capaces de expandirse. Puede usarse cualquier arcilla pilarizada que pueda aumentar la polimerización de olefinas en la composición de catalizador de la presente descripción. Por lo tanto, los minerales de arcilla adecuados para la pilarización incluyen, pero no están limitados a, alofanos; esmectitas, tanto dioctahédricas (Al) como tri-octahédricas (Mg) y derivados de estas tales como montmorilonitas (bentonitas), nontronitas, hectoritas o laponitas; haloisitas; vermiculitas; micas; fluoromicas; cloritas; arcillas de capa mixta; las arcillas fibrosas incluyendo, pero no limitado a, sepiolitas, atapulgitas y paligorskitas; una arcilla en serpentina; illita; laponita; saponita; y cualquier combinación de estas. En un aspecto, el soporte activador de arcilla pilarizada comprende bentonita o montmorilonita. El componente principal de la bentonita es montmorilonita.

La arcilla pilarizada puede pretratarse si se desea. Por ejemplo, una bentonita pilarizada se pretrata por secado a aproximadamente 300 °C bajo una atmósfera inerte, típicamente nitrógeno seco, durante aproximadamente 3 horas, antes de ser añadida al reactor de polimerización. Aunque en la presente memoria se describe un pretratamiento ejemplar, debe entenderse que el precalentamiento puede llevarse a cabo a muchas otras temperaturas y tiempos, incluyendo cualquier combinación de etapas de temperatura y tiempo, todas las cuales están englobadas por esta descripción.

El soporte activador usado para preparar las composiciones de catalizador de la presente descripción puede combinarse con otros materiales de soporte inorgánicos, incluyendo, pero no limitado a, zeolitas, óxidos inorgánicos, óxidos inorgánicos fosfatados y semejantes. En un aspecto, los materiales de soporte típicos que se usan incluyen, pero no están limitados a, sílice, sílice-alúmina, alúmina, titania, circonia, magnesita, boria, toria, aluminofosfato, fosfato de aluminio, sílice-titania, sílice/titania coprecipitada, mezclas de estos o cualquier combinación de estos.

Según otro aspecto de la presente descripción, uno o más de los compuestos metaloceno pueden precontactarse con un monómero de olefina y un compuesto de organoaluminio durante un primer periodo de tiempo antes de poner en contacto esta mezcla con el soporte activador. Una vez la mezcla precontactada del compuesto o compuestos metaloceno, monómero de olefina y compuesto de organoaluminio se pone en contacto con el soporte activador, la composición que comprende además el soporte activador se denomina la "mezcla postcontactada". La mezcla postcontactada puede dejarse que permanezca en contacto adicional durante un segundo periodo de tiempo antes de cargarla en el reactor en el que se llevará a cabo el proceso de polimerización.

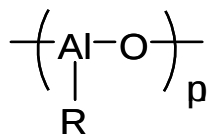
Según otro aspecto más de la presente descripción, uno o más de los compuestos metaloceno pueden precontactarse con un monómero de olefina y un soporte activador durante un primer periodo de tiempo antes de poner en contacto esta mezcla con el compuesto de organoaluminio. Una vez la mezcla precontactada del compuesto o compuestos metaloceno, monómero de olefina y soporte activador se pone en contacto con el compuesto de organoaluminio, la composición que comprende además el organoaluminio se denomina una "mezcla postcontactada". La mezcla postcontactada puede dejarse que permanezca en contacto adicional durante un segundo periodo de tiempo antes de introducirla en el reactor de polimerización.

En una realización, el activador o soporte activador está presente en el sistema de catalizador (es decir, BIP) en una cantidad de aproximadamente 1 % en peso a aproximadamente 90 % en peso, alternativamente, de aproximadamente 5 % en peso a aproximadamente 90 % en peso, alternativamente, de aproximadamente 10 % en peso a aproximadamente 90 % en peso basado en el peso total del catalizador. En una realización, la relación en peso del o de los compuestos metalloceno al soporte activador está en un intervalo de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:1.000.000. Si se emplea más de un soporte activador, esta relación se basa en el peso total de cada soporte activador. En otra realización, esta relación en peso está en un intervalo de aproximadamente 1:5 a aproximadamente 1:100.000 o de aproximadamente 1:10 a aproximadamente 1:10.000. En otro aspecto más, la relación en peso del o de los compuestos metalloceno al soporte activador está en un intervalo de aproximadamente 1:20 a aproximadamente 1:1.000.

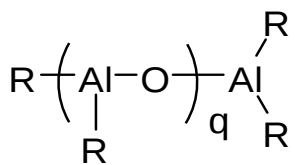
En una realización, un sistema de catalizador del tipo descrito en la presente memoria comprende un soporte activador (o activador) que comprende un óxido sólido tratado químicamente (p. ej., alúmina sulfatada). El sistema de catalizador que comprende un óxido sólido tratado químicamente puede funcionar como se describe en la presente memoria en ausencia de cualesquiera activadores adicionales. En una realización, un sistema de catalizador del tipo descrito en la presente memoria comprende un óxido sólido tratado químicamente como un activador y excluye activadores adicionales. En una realización alternativa, un sistema de catalizador del tipo descrito en la presente memoria comprende un óxido sólido tratado químicamente como un activador y al menos un activador adicional.

En una realización, el activador adicional comprende un compuesto aluminoxano. Tal y como se usa en la presente memoria, el término "aluminoxano" se refiere a compuestos, composiciones, mezclas o especies discretas de aluminoxano, independientemente de cómo se preparan, forman o proporcionan de otra manera dichos aluminoxanos. Los aluminoxanos también se refieren como poli(óxidos de hidrocarbilo aluminio) u organoaluminoxanos.

El compuesto aluminoxano de esta descripción puede ser un compuesto de aluminio oligomérico que comprende estructuras lineales, estructuras cíclicas o estructuras en jaulas o mezclas de las tres. Los compuestos aluminoxano cíclicos que tienen la fórmula:



en la que R es un alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono y p es un número entero de 3 a 20, están englobados por esta descripción. El resto AlRO mostrado aquí también constituye la unidad de repetición en un aluminoxano lineal. Así, los aluminoxanos lineales que tienen la fórmula:



en la que R es un alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono y q es un número entero de 1 a 50, también están englobados por esta descripción. Además, los aluminoxanos adecuados para uso en esta descripción pueden tener estructuras en jaulas de la fórmula $\text{R}^{5r+\alpha} \text{R}^b_{r-\alpha} \text{Al}_4 \text{O}_{3r}$, en la que R^i es un grupo alquilo terminal lineal o ramificado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono; R^b es un grupo alquilo de puente lineal o ramificado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono; r es 3 o 4; y α es igual a $n_{\text{Al}(3)} - n_{\text{O}(2)} + n_{\text{O}(4)}$, en la que $n_{\text{Al}(3)}$ es el número de tres átomos de aluminio coordinados, $n_{\text{O}(2)}$ es el número de dos átomos de oxígeno coordinados y $n_{\text{O}(4)}$ es el número de 4 átomos de oxígeno coordinados.

En una realización, los aluminoxanos que pueden emplearse como activadores adicionales en las composiciones de catalizador de la presente descripción se representan generalmente por fórmulas tales como $(\text{R}-\text{Al}-\text{O})_p$ y $\text{R}(\text{R}-\text{Al}-\text{O})_q \text{AlR}_2$ y semejantes. En estas fórmulas, el grupo R es típicamente un alquilo C_1 - C_6 lineal o ramificado, tal como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo o hexilo. Los ejemplos de compuestos aluminoxano que pueden usarse según la presente descripción incluyen, pero no están limitados a, metilaluminoxano, etilaluminoxano, n-propilaluminoxano, iso-propilaluminoxano, n-butilaluminoxano, t-butilaluminoxano, sec-butilaluminoxano, iso-butilaluminoxano, 1-pentilaluminoxano, 2-pentilaluminoxano, 3-pentilaluminoxano, isopentilaluminoxano, neopentilaluminoxano, y semejantes, o cualquier combinación de estos. El metilaluminoxano, etilaluminoxano e iso-butilaluminoxano se preparan a partir de trimetilaluminio, trietilaluminio o triisobutilaluminio, respectivamente, y algunas veces se refieren como poli(óxido de metil aluminio), poli(óxido de etil aluminio) y poli(óxido de isobutil aluminio), respectivamente. También está en el alcance de la descripción el uso de un aluminoxano en combinación con un trialkilaluminio, tal como se describe en la Patente U.S. No. 4.794.096, incorporada en la presente memoria por referencia en su totalidad.

La presente descripción contempla muchos valores de p y q en las fórmulas de aluminoxano $(\text{R}-\text{Al}-\text{O})_p$ y $\text{R}(\text{R}-\text{Al}-\text{O})_q \text{AlR}_2$, respectivamente. En algunos aspectos, p y q son al menos 3. Sin embargo, dependiendo de cómo se prepara,

almacena y usa el organoaluminóxano, el valor de p y q puede variar en una única muestra de aluminóxano y dichas combinaciones de organoaluminóxanos están contempladas en la presente memoria.

En la preparación de una composición de catalizador que contiene un aluminóxano, la relación molar de los moles totales de aluminio en el aluminóxano (o aluminóxanos) a los moles totales de complejo de metal de transición en la composición está generalmente entre aproximadamente 1:10 y aproximadamente 100.000:1; alternatively, en un intervalo de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 15.000:1. Opcionalmente, el aluminóxano puede añadirse a una zona de polimerización en intervalos de aproximadamente 0,01 mg/L a aproximadamente 1.000 mg/L, de aproximadamente 0,1 mg/L a aproximadamente 100 mg/L o de aproximadamente 1 mg/L a aproximadamente 50 mg/L.

En una realización, el activador adicional comprende un compuesto de organoboro o un compuesto de organoborato. Dichos compuestos de organoboro u organoborato incluyen compuestos de boro neutros, sales borato, y semejantes, o combinaciones de estos. Por ejemplo, se contemplan los compuestos de fluoroorgano boro y los compuestos de fluoroorgano borato.

Cualquier compuesto de fluoroorgano boro o fluoroorgano borato puede utilizarse con la presente descripción. Los ejemplos de compuestos de fluoroorgano borato que pueden usarse en la presente descripción incluyen, pero no están limitados a, boratos de arilo fluorados tales como tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de litio, tetraquis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de trifenilcarbenio, y semejantes, o mezclas de estos. Los ejemplos de compuestos de fluoroorgano boro que pueden usarse en la presente descripción incluyen, pero no están limitados a, tris(pentafluorofenil)boro, tris[3,5-bis(trifluorometil)fenil]boro, y semejantes, o mezclas de estos. Aunque no se pretende la vinculación a la siguiente teoría, estos ejemplos de compuestos de fluoroorgano borato y fluoroorgano boro, y compuestos relacionados, se piensa que forman aniones "débilmente coordinantes" cuando se combinan con compuestos organometálicos, como se describe en la Patente U.S. 5.919.983, cuya descripción se incorpora en la presente memoria por referencia en su totalidad. Los Solicitantes también contemplan el uso de compuestos de diboro, o bis-boro, u otros compuestos bifuncionales que contienen dos o más átomos de boro en la estructura química, tal como se describe en J. Am. Chem. Soc., 2005, 127, p. 14756-14768, cuyo contenido se incorpora en la presente memoria por referencia en su totalidad.

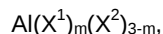
Generalmente, puede usarse cualquier cantidad de compuesto de organoboro. Según un aspecto de esta descripción, la relación molar de los moles totales del compuesto (o compuestos) de organoboro u organoborato a los moles totales del compuesto (o compuestos) metaloceno en la composición de catalizador está en un intervalo de aproximadamente 0,1:1 a aproximadamente 15:1. Típicamente, la cantidad del compuesto de fluoroorgano boro o fluoroorgano borato usada es de aproximadamente 0,5 moles a aproximadamente 10 moles de compuesto de boro/borato por mol del compuesto de complejo de metal de transición. Según otro aspecto de esta descripción, la cantidad del compuesto fluoroorgano boro o fluoroorgano borato es de aproximadamente 0,8 moles a aproximadamente 5 moles de compuesto de boro/borato por mol de complejo de metal de transición.

Un sistema de catalizador para la preparación de un BIP puede comprender además un cocatalizador. En una realización, el cocatalizador comprende un compuesto de organoaluminio. Dichos compuestos incluyen, pero no están limitados a, los compuestos que tienen la fórmula:



en la que R^1 es un grupo alifático que tiene de 2 a 10 átomos de carbono. Por ejemplo, R^1 puede ser etilo, propilo, butilo, hexilo o isobutilo.

Otros compuestos de organoaluminio que pueden usarse en las composiciones de catalizador descritas en la presente memoria pueden incluir, pero no están limitadas a, los compuestos que tienen la fórmula:



en la que X^1 es un hidrocarbilo; X^2 es un alcóxido o un arilóxido, un haluro o un hidruro; y m es de 1 a 3, inclusive.

En una realización, X^1 es un hidrocarbilo que tiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono; alternatively, de 1 a 10 átomos de carbono. Los ejemplos no limitativos de dichos hidrocarbilos se han descrito previamente en la presente memoria. En una realización, X^2 es un alcóxido o un arilóxido, uno cualquiera de los cuales tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un haluro o un hidruro. En una realización, X^2 se selecciona independientemente de flúor o cloro, alternatively X^2 es cloro. En la fórmula, $Al(X^1)_m(X^2)_{3-m}$, m puede ser un número de 1 a 3, inclusive, alternatively, m es 3. El valor de m no está restringido a un número entero; por lo tanto, esta fórmula incluye compuestos sesquihaluro u otros compuestos grupales de organoaluminio.

Los ejemplos de compuestos de organoaluminio adecuados para uso según la presente descripción incluyen, pero no están limitados a, compuestos de trialkilaluminio, compuestos de haluro de dialkylaluminio, compuestos de alcóxido de dialkylaluminio, compuestos de hidruro de dialkylaluminio y combinaciones de estos. Los ejemplos específicos no limitativos de compuestos de organoaluminio adecuados incluyen trimetilaluminio (TMA), trietilaluminio (TEA), tri-n-propilaluminio (TNPA), tri-n-butilaluminio (TNBA), triisobutilaluminio (TIBA), tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, etóxido de dietilaluminio, cloruro de dietilaluminio, y semejantes, o combinaciones de estos.

Generalmente, la relación en peso del compuesto de organoaluminio al soporte activador está en un intervalo de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 1:1.000. Si se emplea más de un compuesto de organoaluminio y/o más de un soporte activador, esta relación se basa en el peso total de cada componente respectivo. En otra realización, la relación en peso del compuesto de organoaluminio al soporte activador está en un intervalo de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 1:100 o de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:50.

En una realización, el sistema de catalizador para la preparación de un BIP del tipo descrito en la presente memoria comprende $\text{Cp}^*\text{Cr}(\text{CH}_3)_2(\text{py})$, un soporte activador de alúmina sulfatada, un activador opcional que comprende un aluminóxano y un cocatalizador opcional que comprende un compuesto de organoaluminio. En una realización, el sistema de catalizador para la preparación de un BIP del tipo descrito en la presente memoria comprende $\text{Cp}^*\text{Cr}(\text{Cl})_2(\text{THF})$; un soporte activador de alúmina sulfatada, un activador opcional que comprende un aluminóxano y un cocatalizador opcional que comprende un compuesto de organoaluminio. En una realización, el sistema de catalizador para la preparación de un BIP del tipo descrito en la presente memoria comprende $\text{Cp}^*\text{Cr}(\text{Cl})_2(\text{THF})$, un soporte activador de alúmina sulfatada, un activador opcional que comprende un aluminóxano y un cocatalizador opcional que comprende un compuesto de organoaluminio.

El catalizador y sistemas de catalizador descritos en la presente memoria se pretenden para cualquier método de polimerización de olefinas que puede llevarse a cabo usando varios tipos de reactores de polimerización. Tal y como se usa en la presente memoria, "reactor de polimerización" incluye cualquier reactor de polimerización capaz de polimerizar monómeros de olefina para producir homopolímeros o copolímeros. Dichos homopolímeros y copolímeros se refieren como resinas o polímeros.

Los varios tipos de reactores incluyen aquellos que pueden referirse como reactores discontinuos, de suspensión de sólidos, de fase de gas, de disolución, de alta presión, tubulares o de autoclave. Los reactores en fase de gas pueden comprender reactores de lecho fluidizado o reactores horizontales en etapas. Los reactores de suspensión de sólidos pueden comprender bucles verticales u horizontales. Los reactores de alta presión pueden comprender reactores de autoclave o tubulares. Los tipos de reactores pueden incluir procesos discontinuos o continuos. Los procesos continuos podrían usar una descarga de producto intermitente o continua. Los procesos también pueden incluir el reciclado directo parcial o completo de monómero que no ha reaccionado, comonómero que no ha reaccionado y/o diluyente.

Los sistemas de reactores de polimerización de la presente descripción pueden comprender un tipo de reactor en un sistema o múltiples reactores del mismo tipo o diferente. La producción de polímeros en múltiples reactores puede incluir varias etapas en al menos dos reactores de polimerización separados interconectados por un dispositivo de transferencia que hace posible transferir los polímeros que resultan del primer reactor de polimerización al segundo reactor. Las condiciones de polimerización deseadas en uno de los reactores pueden ser diferentes de las condiciones de operación de los otros reactores. Alternativamente, la polimerización en múltiples reactores puede incluir la transferencia manual del polímero de un reactor a reactores posteriores para la polimerización continuada. Los sistemas de múltiples reactores pueden incluir cualquier combinación incluyendo, pero no limitado a, múltiples reactores en bucle, múltiples reactores de gas, una combinación de reactores en bucle y gas, múltiples reactores de alta presión o una combinación de reactores de alta presión con reactores de bucle y/o gas. Los múltiples reactores pueden operarse en serie o en paralelo.

Según un aspecto de la descripción, el sistema de reactores de polimerización puede comprender al menos un reactor de suspensión de sólidos en bucle que comprende bucles verticales u horizontales. El monómero, diluyente, catalizador y, opcionalmente, cualquier comonómero pueden alimentarse continuamente en un reactor de bucle en el que se produce la polimerización. Generalmente, los procesos continuos pueden comprender la introducción continua de un monómero, un catalizador y un diluyente en un reactor de polimerización y la retirada continua de este reactor de una suspensión que comprende partículas de polímero y el diluyente. El efluente del reactor puede vaporizarse súbitamente para retirar el polímero sólido de los líquidos que comprenden el diluyente, monómero y/o comonómero. Pueden usarse varias tecnologías para esta etapa de separación incluyendo, pero no limitado a, vaporización súbita que puede incluir cualquier combinación de adición de calor y reducción de la presión; separación por acción ciclónica bien en un ciclón o hidrociclón; o separación por centrifugación.

Un proceso de polimerización en suspensión de sólidos típico (también conocido como el proceso de formación de partículas) se describe, por ejemplo, en las Patentes U.S. Nos. 3.248.179; 4.501.885; 5.565.175; 5.575.979; 6.239.235; 6.262.191; y 6.833.415, cada una de las cuales se incorpora por referencia en la presente memoria en su totalidad.

Los diluyentes adecuados usados en la polimerización de suspensión de sólidos incluyen, pero no están limitados a, el monómero que se está polimerizando e hidrocarburos que son líquidos en las condiciones de la reacción. Los ejemplos de diluyentes adecuados incluyen, pero no están limitados a, hidrocarburos tales como propano, ciclohexano, isobutano, n-butano, n-pentano, isopentano, neopentano y n-hexano. Algunas reacciones de polimerización en bucle pueden ocurrir en condiciones a granel en las que no se usa diluyente. Un ejemplo es la polimerización de monómero de propileno como se describe en la Patente U.S. No. 5.455.314, que se incorpora por referencia en la presente memoria en su totalidad.

Según otro aspecto más de esta descripción, el reactor de polimerización puede comprender al menos un reactor en fase de gas. Dichos sistemas pueden emplear una corriente de reciclado continua que contiene uno o más monómeros

cicladados continuamente a través de un lecho fluidizado en presencia del catalizador en condiciones de polimerización. Una corriente de reciclado puede tomarse del lecho fluidizado y reciclarse de nuevo en el reactor. Simultáneamente, el producto polímero puede tomarse del reactor y puede añadirse monómero nuevo o fresco para reemplazar el monómero polimerizado. Dichos reactores en fase de gas pueden comprender un proceso para la polimerización en fase de gas en múltiples etapas de olefinas, en el que las olefinas se polimerizan en la fase gaseosa en al menos dos zonas de polimerización en fase de gas independientes mientras se alimenta un polímero que contiene catalizador formado en una primera zona de polimerización a una segunda zona de polimerización. Un tipo de reactor en fase de gas se describe en las Patentes U.S. Nos. 5.352.749; 4.588.790; y 5.436.304, cada una de las cuales se incorpora por referencia en la presente memoria en su totalidad.

Según otro aspecto más de la descripción, un reactor de polimerización de alta presión puede comprender un reactor tubular o un reactor de autoclave. Los reactores tubulares pueden tener varias zonas en las que se añaden monómero fresco, iniciadores o catalizadores. El monómero puede estar contenido en una corriente gaseosa inerte e introducirse en una zona del reactor. Los iniciadores, catalizadores y/o componentes del catalizador pueden estar contenidos en una corriente gaseosa e introducirse en otra zona del reactor. Las corrientes de gas pueden entremezclarse para la polimerización. Pueden emplearse calor y presión apropiadamente para obtener condiciones óptimas para la reacción de polimerización.

Según otro aspecto más de la descripción, el reactor de polimerización puede comprender un reactor de polimerización en disolución en el que el monómero se pone en contacto con la composición de catalizador mediante agitación adecuada u otros medios. Puede emplearse un vehículo que comprende un diluyente orgánico inerte o monómero en exceso. Si se desea, el monómero puede ponerse en contacto en la 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 darán como resultado la formación de una disolución del polímero en un medio de reacción. Puede emplearse agitación para obtener un mejor control de la temperatura y para mantener mezclas de polimerización uniformes a lo largo de la zona de polimerización. Se utilizan medios adecuados para disipar el calor exotérmico de la polimerización.

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

Las condiciones que se controlan para la eficiencia de la polimerización y para proporcionar las propiedades deseadas a la resina incluyen la temperatura, presión y las concentraciones de los distintos reactantes. La temperatura de la polimerización puede afectar la productividad del catalizador, el peso molecular del polímero y la distribución del peso molecular. La temperatura de polimerización adecuada puede ser cualquier temperatura por debajo de la temperatura de despolimerización según la ecuación de energía libre de Gibbs. Típicamente, esto incluye de aproximadamente 60 °C a aproximadamente 280 °C, por ejemplo, y de aproximadamente 70°C a aproximadamente 110°C, dependiendo del tipo de reactor de polimerización.

Las presiones adecuadas también variarán según el tipo de reactor y de polimerización. La presión para las polimerizaciones en fase líquida en un reactor de bucle es típicamente menor de 1.000 libras de fuerza por pulgada al cuadrado de presión manométrica (psig). La presión para la polimerización en fase de gas es habitualmente a aproximadamente 200 a aproximadamente 500 psig. La polimerización a alta presión en reactores tubulares o de autoclave se opera generalmente a aproximadamente 20.000 a aproximadamente 75.000 psig. Los reactores de polimerización también pueden operarse en una región supercrítica que ocurre generalmente a mayores temperaturas y presiones. La operación por encima del punto crítico de un diagrama de presión/temperatura (fase supercrítica) puede ofrecer ventajas.

La concentración de los varios reactantes puede controlarse para producir resinas con determinadas propiedades físicas y mecánicas. El producto de uso final propuesto que se formará por la resina y el método para formar ese producto determina las propiedades deseadas de la resina. Las propiedades mecánicas incluyen ensayos de tensión, flexión, impacto, deformación, relajación de tensiones y dureza. Las propiedades físicas incluyen densidad, peso molecular, distribución del peso molecular, temperatura de fusión, temperatura de transición vítrea, temperatura de fusión de cristalización, densidad, estereoregularidad, crecimiento de fisuras, ramificación de cadena larga y mediciones reológicas.

Las concentraciones de monómero, hidrógeno, modificadores y donantes de electrones son importantes para la producción de estas propiedades de la resina. Puede usarse hidrógeno para controlar el peso molecular del producto. Pueden usarse modificadores para controlar las propiedades del producto y los donantes de electrones afectan la estereoregularidad. Además, la concentración de venenos se minimiza porque los venenos impactan en las reacciones y propiedades del producto. En una realización, se añade hidrógeno al reactor durante la polimerización. Alternativamente, no se añade hidrógeno al reactor durante la polimerización.

El polímero o resina puede formarse en varios artículos, incluyendo, pero no limitado a, botellas, tambores, juguetes, contenedores domésticos, utensilios, productos de película, tambores, tanques de combustible, tuberías, geomembranas y revestimientos. Pueden usarse varios procesos para formar estos artículos, incluyendo, pero no limitado a, modelo por soplado, moldeo por extrusión, modelo rotacional, moldeo por inyección, hilado de fibras, termoconformado, moldeo por fusión y semejantes. Después de la polimerización, pueden añadirse aditivos y modificadores al polímero para proporcionar un mejor procesamiento durante la fabricación y para las propiedades deseadas en el producto final. Los aditivos incluyen modificadores de la superficie tales como agentes deslizantes, antibloqueantes, fijadores; antioxidantes tales como antioxidantes primarios y secundarios; pigmentos; auxiliares de procesamiento tales como ceras/aceites y fluoroelastómeros; y aditivos especiales tales como retardantes del fuego, antiestáticos, secuestrantes, absorbentes, potenciadores del olor y agentes de degradación.

Los catalizadores y sistemas de catalizador según la presente descripción pueden usarse para la polimerización de olefinas, por ejemplo, alfa-olefinas. En una realización, un catalizador o sistema de catalizador del tipo descrito en la presente memoria se pone en contacto con una olefina en una zona de reacción en condiciones de reacción adecuadas (p. ej., temperatura, presión, etc.) para polimerizar las olefinas. Pueden usarse alfa-olefinas lineales o ramificadas que tienen 2 a 30 átomos de carbono como la materia prima de las olefinas. Los ejemplos específicos de las alfa-olefinas pueden incluir etileno, propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, 3-metil-1-buteno, 4-metil-1-penteno, o semejantes. Dichas alfa-olefinas pueden usarse individualmente para producir homopolímeros. En una realización el sistema de catalizador descrito en la presente memoria se usa para producir polietileno, por ejemplo, un homopolímero o copolímero de polietileno.

Después de la polimerización, pueden añadirse aditivos y modificadores al polímero para proporcionar un mejor procesamiento durante la fabricación y para las propiedades deseadas en el producto final. Los aditivos incluyen modificadores de la superficie tales como agentes deslizantes, antibloqueantes, fijadores; antioxidantes tales como antioxidantes primarios y secundarios; pigmentos; auxiliares de procesamiento tales como ceras/aceites y fluoroelastómeros; y aditivos especiales tales como retardantes del fuego, antiestáticos, secuestrantes, absorbentes, potenciadores del olor y agentes de degradación.

En una realización, un sistema de catalizador del tipo descrito en la presente memoria cuando se usa como un catalizador de la polimerización puede presentar una actividad de catalizador en el intervalo de aproximadamente 10.000 g(PE)/g (Cr)/h a aproximadamente 5.000.000 g(PE)/g (Cr)/h; alternatively, de aproximadamente 20.000 g(PE)/g (Cr)/h a aproximadamente 4.000.000; alternatively, de aproximadamente 30.000 g(PE)/g (Cr)/h a aproximadamente 3.000.000 g(PE)/g (Cr)/h. La actividad de catalizador se describe en términos de gramos de polietileno producido por gramo de catalizador de cromo por hora (g (PE)/g Cr/h). En una realización, la actividad de catalizador es independiente de la temperatura de la reacción en el intervalo de aproximadamente 60°C a aproximadamente 120°C; alternatively, de aproximadamente 70°C a aproximadamente 115°C; alternatively, de aproximadamente 80°C a aproximadamente 110°C. En la presente memoria, "independiente de la temperatura de la reacción" se refiere a que la actividad de catalizador varía menos de aproximadamente un 20 %, alternatively, menos de aproximadamente un 15 %; alternatively, menos de aproximadamente un 10 % en los intervalos descritos.

En una realización, un BIP del tipo descrito en la presente memoria es una resina unimodal. En la presente memoria, la "modalidad" de una resina de polímero se refiere a la forma de su curva de distribución de peso molecular, es decir, la apariencia de la gráfica de la fracción en peso del polímero como una función de su peso molecular. La fracción en peso del polímero se refiere a la fracción en peso de las moléculas de un tamaño dado. Un polímero que tiene una curva de distribución de peso molecular que muestra un único pico puede referirse como un polímero unimodal, un polímero que tiene una curva que muestra dos picos distintos puede referirse como un polímero bimodal, un polímero que tiene una curva que muestra tres picos distintos puede referirse como un polímero trimodal, etc. Dos o más picos pueden referirse como multimodal.

En una realización, el BIP tiene un peso molecular promedio en peso (M_w) de aproximadamente 10.000 g/mol a aproximadamente 2.500.000 g/mol, alternatively, de aproximadamente 50.000 g/mol a aproximadamente 2.000.000 g/mol; o alternatively, de aproximadamente 100.000 g/mol a aproximadamente 1.500.000 g/mol; o alternatively, de aproximadamente 140.000 g/mol a aproximadamente 160.000 g/mol y un peso molecular promedio en número (M_n) de aproximadamente 3.000 g/mol a aproximadamente 150.000 g/mol, alternatively, de aproximadamente 4.000 g/mol a aproximadamente 125.000 g/mol, alternatively, de aproximadamente 5.000 g/mol a aproximadamente 100.000 g/mol; o alternatively, de aproximadamente 8.000 g/mol a aproximadamente 18.000 g/mol. El peso molecular promedio en peso describe la distribución de peso molecular de una composición de polímero y se calcula según la ecuación 1:

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} \quad (1)$$

en la que N_i es el número de moléculas de peso molecular M_i . Todos los promedios de peso molecular se expresan en gramo por mol (g/mol). El peso molecular promedio en número es el promedio común de los pesos moleculares de los polímeros individuales calculado midiendo el peso molecular de n moléculas de polímero, sumando los pesos y dividiendo por n .

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} \quad (2)$$

La distribución de peso molecular (MWD) del BIP es la relación del peso molecular promedio en peso (M_w) al peso molecular promedio en número (M_n), que también se refiere como el índice de polidispersidad (PDI) o más simplemente polidispersidad. La composición de BIP puede caracterizarse por una distribución amplia de peso molecular (MWD). Más específicamente, la composición de BIP puede tener un PDI de aproximadamente 2 a aproximadamente 120, alternativamente, de aproximadamente 3 a aproximadamente 100, alternativamente, de aproximadamente 4 a aproximadamente 80.

El BIP puede caracterizarse por el grado de ramificación presente en la composición. La ramificación de cadena corta (SCB) se conoce por sus efectos en las propiedades del polímero tales como rigidez, propiedades de tracción, resistencia al calor, dureza, resistencia a la permeación, encogimiento, resistencia al agrietamiento, transparencia, resistencia al agrietamiento por estrés, flexibilidad, resistencia a impacto y las propiedades de estado sólido de polímeros semicristalinos, tales como polietileno, mientras la ramificación de cadena larga (LCB) ejerce sus efectos en la reología del polímero. La composición de BIP puede contener igual a o menos de aproximadamente una ramificación de cadena larga (LCB) por aproximadamente 10.000 átomos de carbono totales (aproximadamente 1/10.000), alternativamente, igual a o menos de aproximadamente una LCB por aproximadamente 100.000 átomos de carbono totales (aproximadamente 1/100.000), o alternativamente, igual a o menos de aproximadamente una LCB por aproximadamente 1.000.000 átomos de carbono totales (aproximadamente 1/1.000.000). En un aspecto, las LCB en el BIP pueden incrementarse usando cualquier metodología adecuada tal como, por ejemplo, por tratamiento con peróxido. En un aspecto, el BIP se trata para incrementar las LCB para formar más de aproximadamente 0 a aproximadamente 0,5, alternativamente, de más de aproximadamente 0 a aproximadamente 0,25, alternativamente, de más de aproximadamente 0 a aproximadamente 0,15 o alternativamente, de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,08.

En una realización, un BIP del tipo descrito en la presente memoria se caracteriza por una densidad de aproximadamente 0,946 a aproximadamente 0,97 g/ml, alternativamente de aproximadamente 0,948 g/ml a aproximadamente 0,968 g/ml, alternativamente, de aproximadamente 0,95 g/ml a aproximadamente 0,966 g/ml, o alternativamente, de aproximadamente 0,96 g/ml a aproximadamente 0,966 g/ml según se determina según ASTM D1505. Por ejemplo, el BIP puede ser un polietileno de alta densidad que tiene una densidad de más de aproximadamente 0,945 g/ml, alternativamente, más de aproximadamente 0,955 g/ml, alternativamente, más de aproximadamente 0,958 g/ml.

En una realización, un BIP producido usando un catalizador del tipo descrito en la presente memoria tiene un índice de fusión, MI, en el intervalo de aproximadamente 0,01 dg/min. a aproximadamente 5,0 dg/min., alternativamente, de aproximadamente 0,05 dg/min. a aproximadamente 4,0 dg/min., alternativamente, de aproximadamente 0,1 dg/min. a aproximadamente 3,0 dg/min, o alternativamente, de aproximadamente 0,8 dg/min. a aproximadamente 1,8 dg/min. El índice de fusión (MI) se refiere a la cantidad de un polímero que puede forzarse a través de un orificio de un reómetro de extrusión con un diámetro de 0,21 cm (0.0825 pulgadas) cuando se somete a una fuerza de 2.160 gramos en diez minutos a 190 °C, como se determina según ASTM D 1238.

En una realización, un BIP del tipo descrito en la presente memoria tiene un parámetro 'a' de Carreau Yasuda en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,3, alternativamente de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 0,6, alternativamente, de aproximadamente 0,51 a aproximadamente 0,59, alternativamente, de aproximadamente 0,54 a aproximadamente 0,57. El parámetro 'a' de Carreau Yasuda (Cy-a) se define como el parámetro de amplitud reológica. La amplitud reológica se refiere a la amplitud de la región de transición entre la velocidad de deformación Newtoniana y de tipo ley de la potencia para un polímero o la dependencia de la frecuencia de la viscosidad del polímero. La amplitud reológica es una función de la distribución del tiempo de relajación de una resina de polímero, que, a su vez, es una función de la estructura o arquitectura molecular de la resina. El parámetro CY-a puede obtenerse asumiendo la regla de Cox-Merz y se calcula ajustando las curvas de flujo generadas en experimentos de barrido de frecuencia oscilatoria dinámica lineal-viscoelástica con un modelo de Carreau-Yasuda (CY) modificado, que se representa por la Ecuación (3):

$$E = E_o \left[1 + (T_{\xi} \dot{\gamma})^a \right]^{\frac{n-1}{a}} \quad (3)$$

en la que

E = viscosidad (Pa·s)

$\dot{\gamma}$ = velocidad de cizalla (1/s)

5 a = parámetro de amplitud reológica

T_{ξ} = tiempo de relajación (s) [describe la localización en el tiempo de la región de transición]

E_o = viscosidad de cizalla cero (Pa·s) [define el plató Newtoniano]

n = constante de la ley de la potencia [define la pendiente final de la región de velocidad de cizalla alta].

10 Para facilitar el ajuste del modelo, la constante de la ley de la potencia n se mantiene a un valor constante. Los detalles de la significancia e interpretación del modelo CY y parámetros derivados pueden encontrarse 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, Volumen 1, Fluid Mechanics, 2a Edición, John Wiley & Sons (1987), cada uno de los cuales se incorpora por referencia en la presente memoria en su totalidad.

15 En una realización, un BIP del tipo descrito en la presente memoria tiene una viscosidad de cizalla cero (E_o), definida por la Ecuación (3), en el intervalo de aproximadamente $3,5 \times 10^3$ Pa·s a aproximadamente 7×10^4 Pa·s, alternativamente, de aproximadamente 1×10^4 Pa·s a aproximadamente 6×10^4 Pa·s, alternativamente, de aproximadamente $1,5 \times 10^4$ Pa·s a aproximadamente 6×10^4 Pa·s. La viscosidad de cizalla cero se refiere a la viscosidad de la composición polimérica a una velocidad de cizalla cero y es indicativa de la estructura molecular de los materiales. Además, para fundidos de polímeros, la viscosidad de cizalla cero es frecuentemente un indicador útil de atributos de procesamiento tales como resistencia a la fusión en moldeo por soplado y tecnologías espumantes y estabilidad de las burbujas en el soplado de películas. Por ejemplo, cuanto mayor sea la viscosidad de cizalla cero, mejor será la resistencia a la fusión o la estabilidad de las burbujas.

25 En una realización, un BIP del tipo descrito en la presente memoria tiene un tiempo de relajación (τ), definido por la Ecuación (3), en el intervalo de aproximadamente 0,01 s a aproximadamente 0,10 s, alternativamente de aproximadamente 0,01 s a aproximadamente 0,03 s, alternativamente, de aproximadamente 0,012 s a aproximadamente 0,08 s, alternativamente, de aproximadamente 0,015 s a aproximadamente 0,05 s. La velocidad de relajación se refiere a los tiempos de relajación viscosa del polímero y es indicativa de una distribución de tiempos de relajación asociada con la amplia distribución de los pesos moleculares.

30 En una realización, un BIP del tipo descrito en la presente memoria tiene una viscosidad de cizalla a 100 seg^{-1} (E_{100}), definida como la viscosidad indicativa de la presión de descarga durante la extrusión, en el intervalo de aproximadamente 8×10^2 Pa·s a aproximadamente 6×10^4 Pa·s, alternativamente, de aproximadamente 8×10^2 Pa·s a aproximadamente 2×10^3 Pa·s, alternativamente, de aproximadamente 8×10^2 Pa·s a aproximadamente $1,2 \times 10^3$ Pa·s, alternativamente, de aproximadamente $8,5 \times 10^2$ Pa·s a aproximadamente $1,9 \times 10^3$ Pa·s, alternativamente, de aproximadamente 9×10^2 Pa·s a aproximadamente $1,8 \times 10^3$ Pa·s, o alternativamente, de aproximadamente 1×10^4 Pa·s a aproximadamente 6×10^4 Pa·s. Esta característica está relacionada con la facilidad de extrusión durante la fabricación de películas y es una medición comparativa indirecta de la presión de descarga generada por la extrusión por fusión del polímero en un extrusor. En general, una menor presión de descarga es favorable para mayores tasas de producción, es decir, más kilogramos (libras) de material producidos por hora de extrusión.

45 Las resinas de polímero producidas como se describe en la presente memoria pueden formarse en artículos de fabricación o artículos de uso final usando técnicas conocidas en la técnica tales como extrusión, moldeo por soplado, moldeo por inyección, hilado de fibras, termoconformado y fundición. Por ejemplo, una resina de polímero puede extruirse en una lámina, que se termoconforma entonces en un artículo de uso final como un contenedor, una copa, una bandeja, un palé, un juguete o un componente de otro producto. En una realización, las resinas de polímero producidas como se describe en la presente memoria (p. ej., polietileno) pueden formarse en películas que pueden ser útiles en el envasado de alimentos.

En una realización, las resinas de polímero de esta descripción se fabrican en una película. Las películas de esta descripción pueden producirse por cualquier método adecuado y bajo cualquier condición adecuada para la producción de películas. En una realización, las resinas de polímero se forman en películas mediante un proceso de película fundida. En un proceso de película fundida, el fundido de plástico se extruye a través de un troquel de rendija en un rodillo frío, pulido para congelar la película. La velocidad del rodillo controla la velocidad de disposición y calibre de la película. La película se mueve hacia delante hacia un segundo rodillo enrollador donde se completa el enfriamiento. Las películas formadas a partir de resinas de polímero de esta descripción (p. ej., polietileno) pueden tener cualquier grosor deseado por el usuario. Alternativamente, las resinas de polímero de esta descripción pueden formarse en películas que tienen un grosor de aproximadamente 0,3 mil (7 micrómetros) a aproximadamente 3 mils (76 micrómetros), alternativamente de aproximadamente 0,5 mil (12 micrómetros) a aproximadamente 2 mils (50 micrómetros), alternativamente, de aproximadamente 0,8 mil (20 micrómetros) a aproximadamente 1,6 mils (40 micrómetros).

La producción de películas del tipo descrito en la presente memoria puede facilitarse por el uso de resinas poliméricas preparadas como se describe en la presente memoria. Por ejemplo, las resinas poliméricas del tipo descrito en la presente memoria (es decir, BIP) cuando se someten al proceso de producción de películas pueden presentar características de procesamiento mejoradas. En una realización, las resinas de polímero del tipo descrito en la presente memoria pueden extruirse a una presión de extrusión similar cuando se compara con resina de polímero con un índice de fusión similar preparada con un sistema de catalizador diferente. Dichos catalizadores diferentes pueden ser sistemas de catalizador convencionales tales como catalizadores Ziegler Natta.

Las observaciones adicionales en el procesamiento pueden incluir presiones de descarga similares y carga de motor se emplean en el proceso de fabricación con las resinas de esta descripción cuando se compara con resinas producidas usando sistemas de catalizador diferentes. En la presente memoria, la presión de descarga se refiere a la presión de descarga al final del extrusor mientras la carga de motor se refiere a potencia de salida del extrusor.

En una realización, el BIP comprende un homopolímero de polietileno que se forma en una película que presenta propiedades de barrera aumentadas. Por ejemplo, dichas películas pueden presentar una velocidad de transmisión de vapor de humedad (MVTR) reducida.

En una realización, una película soplada con un grosor nominal de 1,6-1,8 mil producida a partir de resinas de polímero de esta descripción (es decir, BIP) tiene una MVTR normalizada respecto al calibre en el intervalo de aproximadamente 0,30 gramos.mil por 100 pulgadas al cuadrado por día (g.mil/100 in²/día) a aproximadamente 0,85 g.mil/100 in²/día, alternativamente, de aproximadamente 0,3 g.mil/100 in²/día a aproximadamente 0,6 g.mil/100 in²/día, o alternativamente, de aproximadamente 0,3 g.mil/100 in²/día a aproximadamente 0,5 g.mil/100 in²/día como se mide según ASTM F 1249. La MVTR mide el paso de H₂O gaseosa a través de una barrera. La MVTR también puede referirse como la velocidad de transmisión de vapor de agua (WVTR). Típicamente, la MVTR se mide en una cámara especial, dividida verticalmente por el material sustrato/barrera. Una atmósfera seca está en una cámara y una atmósfera húmeda está en la otra. Se opera un ensayo de 24 horas para ver cuánta humedad pasa a través del sustrato/barrera desde la cámara "húmeda" a la cámara "seca" bajo condiciones que pueden especificar una cualquiera de cinco combinaciones de temperatura y humedad en la cámara "húmeda".

Ejemplos

Habiéndose descrito generalmente el contenido, los siguientes ejemplos se proporcionan como realizaciones particulares de la descripción y para demostrar la práctica y ventajas de esta. Se entiende que los ejemplos se proporcionan como ilustración y no se pretende que limiten la especificación de las reivindicaciones siguientes de ninguna manera. En los siguientes ejemplos, la MVTR se midió según ASTM F-1249. Después de la extrusión de la resina en película, la medición real de la MVTR se realiza usando un sistema de ensayo en una máquina Mocon Permatran (modelo W 3/31) o equivalente. El instrumento Mocon para medir la permeabilidad al agua fue desarrollado por Modern Controls, Inc. Para conseguir la medición de la MVTR, se corta una muestra de 10x10 cm de un área aleatoria de la película. La muestra se monta entonces en una celda de ensayo de muestra y se pone en la unidad Mocon Permatran W3/31. En la unidad, la película de ensayo se expone a un flujo continuo constante de gas nitrógeno seco a través de un lado de la película (lado de escape) y un flujo constante de gas nitrógeno con humedad controlada a lo largo del otro lado (lado vehicular). El vapor de agua pasa del lado del nitrógeno humidificado a la celda de ensayo a través de la película y en el lado del nitrógeno seco de la celda de ensayo. Un sistema de foto-detección de infrarrojo modulado en el lado de escape de la celda de ensayo mide la variación en la absorción de la energía de infrarrojo causada por el vapor de agua que se ha transmitido a través de la película. Mediante la comparación de la amplitud de la señal de salida obtenida del sistema de foto-detección de infrarrojos montado en la celda de ensayo con la amplitud de una señal de una celda de referencia en el mismo instrumento que contiene una película con una velocidad de transmisión conocida, se determina la velocidad de transmisión de la película de ensayo. Por convención, el valor obtenido de MVTR se expresa como gramos de agua transmitidos por 100 pulgadas al cuadrado por mil de grosor (una milésima de pulgada) en un periodo de 24 horas (o, en el sistema métrico, gramos de agua transmitidos por metro cuadrado por mm de grosor, en un periodo de 24 horas).

Ejemplo 1

Se prepararon sistemas de catalizador del tipo descrito en la presente memoria que comprenden un complejo de metal de transición de cromo medio sándwich, un soporte de alúmina sulfatada y un cocatalizador TIBA opcional. Todas las manipulaciones se realizaron bajo una atmósfera de nitrógeno purificada usando técnicas estándar de línea Schlenk o guantera. El disolvente THF se destiló de potasio, mientras se almacenaron dietil éter anhidro, heptano, piridina y tolueno (Fisher Scientific Company) sobre alúmina activada. Todos los disolventes se desgasificaron y almacenaron bajo nitrógeno. El tricloruro de cromo (III) y todos los ligandos orgánicos se adquirieron en Aldrich Chemical Company. $\text{Li}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)$ se preparó por el método descrito en Brieger, et al., J. Org. Chem. 36 (1971) p243, y $\text{Li}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{Me})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)$ se preparó según el método usado por Bochmann, et al. en J. Organomet. Chem. 592 (1999). El complejo (I), $\text{Cp}^*\text{Cr}(\text{CH}_3)_2(\text{py})$, se preparó por el procedimiento descrito en Theopold, et al. J. Am. Chem. Soc. 111 (1989) p9127.

El complejo (II) que fue $\text{Cp}^*\text{Cr}(\text{Cl})_2(\text{THF})$ ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$) se preparó por un procedimiento que implicaba añadir a una disolución de THF de $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ (1,5 gramos, 4,0 mmoles) 1 equiv de $\text{Li}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)$ (0,5 gramos, 4,0 mmoles) en THF a 0°C. La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 5 horas. Después de eliminar el THF bajo vacío, se obtuvo el cristal azul en una mezcla de disolventes de tolueno y heptano a -35°C (0,3 gramos, rendimiento: 31 %). El complejo (III) que fue $\text{Cp}''\text{Cr}(\text{Cl})_2(\text{THF})$ ($\text{Cp}'' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{Me})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$) se preparó por un procedimiento que implicaba añadir a una disolución de THF de $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ (1,5 gramos, 4,0 mmoles) 1 equiv de $\text{Li}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{Me})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)$ (0,678 gramos, 4,0 mmoles) en THF a 0°C. La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 5 horas. Después de eliminar el THF bajo vacío, se obtuvo el cristal azul en una mezcla de disolventes de heptanos a -35°C. (0,32 gramos, rendimiento: 28 %).

El soporte activado de óxido sólido sulfatado (SSA) se preparó usando Alúmina A, de W.R. Grace Company, que se impregnó hasta una humedad incipiente con una disolución acuosa de sulfato de amonio. Típicamente, la alúmina tenía un área superficial de aproximadamente 330 m²/gramo y un volumen de poro de aproximadamente 1,3 cc/gramo. La cantidad de sulfato de amonio usada fue igual al 20 % de la alúmina de partida. El volumen de agua usado para disolver el sulfato de amonio se calculó a partir del volumen de poro total de la muestra de partida (es decir, 2,6 mL de agua para cada gramo de alúmina que se va a tratar). Así, se empleó una disolución de aproximadamente 0,08 gramos de sulfato de amonio por mL de agua. La arena húmeda resultante se secó en un horno de vacío toda la noche a 120°C, y se cribó entonces a través de un tamiz con una malla 35. Finalmente, el material se activó en una corriente fluidizante de aire seco a 550°C durante 6 horas. Las muestras se almacenaron entonces bajo nitrógeno.

Los sistemas de catalizador que comprenden el Complejo (I), (II), o (III), el SSA y un cocatalizador se utilizaron en la polimerización de etileno. Generalmente, todas las polimerizaciones se llevaron a cabo durante una hora en un reactor de autoclave de acero inoxidable de un galón (3,785 litros) que contenía dos litros de isobutano como diluyente e hidrógeno añadido de un recipiente auxiliar de 325 cc. Delta P de hidrógeno se refiere a la caída de la presión en ese recipiente desde la presión de partida de 600 psig. Las disoluciones de medio sándwich basadas en cromo (1 mg/mL) se prepararon habitualmente disolviendo 20 mg de los precursores de los catalizadores en 20 mL de tolueno. El reactor se mantuvo a la temperatura de operación deseada a lo largo de la operación por un sistema de calentamiento-enfriamiento automatizado.

El procedimiento de polimerización podría llevarse a cabo usando uno de dos protocolos generales. Usando el protocolo 1, bajo una purga de isobutano se cargó una disolución de TIBA (al 25 % en heptanos) en un reactor frío seguido de una mezcla de complejos de cromo medio sándwich y SSA sulfatada en tolueno. El reactor se cerró y se añadieron 2 litros de isobutano. El reactor se calentó rápidamente hasta 5 grados de la temperatura de operación y se abrió la alimentación de etileno, el etileno se alimentó a demanda para mantener la presión en el reactor. Se introdujo entonces hidrógeno en el reactor durante el proceso de polimerización. Para la copolimerización, se introdujo 1-hexeno con la carga inicial de etileno. Al cabo de una hora, los contenidos del reactor se quemaron; el reactor se purgó con nitrógeno y entonces se abrió. El polvo de polímero se secó toda la noche a 60°C bajo vacío. Usando el protocolo II, bajo una purga de isobutano se cargó una mezcla de disolución de TIBA (al 25 % en heptanos) y SSA en un reactor frío seguido de compuestos de cromo medio sándwich en tolueno. El reactor se cerró y se añadieron 2 litros de isobutano. El reactor se calentó rápidamente hasta 5 grados de la temperatura de operación y se abrió la alimentación de etileno, el etileno se alimentó a demanda para mantener la presión en el reactor. Se introdujo entonces hidrógeno en el reactor durante el proceso de polimerización. Para la copolimerización, se introdujo 1-hexeno con la carga inicial de etileno. Al cabo de una hora, los contenidos del reactor se quemaron; el reactor se purgó con nitrógeno y entonces se abrió. El polvo de polímero se secó toda la noche a 60°C bajo vacío.

Para las muestras preparadas usando el Complejo (I) y un soporte activador de SSA sulfatada, el proceso de polimerización comprendió mezclar 0,2 mL de TIBA con 0,15 gramos de SSA sulfatada en un tubo de vidrio bajo nitrógeno. Después de aproximadamente un minuto, la suspensión de sólidos se añadió al reactor por debajo de 40°C. También se añadieron al reactor 0,001 gramos de $\text{Cp}^*\text{Cr}(\text{CH}_3)_2(\text{py})$ en 1 mL de tolueno. El reactor se selló y se añadieron 2 L de isobutano y se comenzó la agitación a 700 rpm. Al acercarse la temperatura del reactor a 100°C, se comenzó la adición de H₂ (366 psi) y etileno (555 psi) y se consiguió rápidamente un punto de ajuste de 105°C. El reactor se mantuvo a 105°C durante 60 minutos y después los volátiles se eliminaron al sistema de antorchas. Este procedimiento dejó al polietileno sólido en el reactor. Rindió 221,4 gramos de polietileno (actividad, 1.262.069 g(PE)/g(Cr)/h).

- 5 Para las muestras preparadas usando el Complejo (II) y un soporte activador de SSA sulfatada, el proceso de polimerización comprendió añadir 0,2 mL de TIBA, 0,3 gramos de SSA sulfatada y 0,002 gramos de $\text{Cp}^*\text{Cr}(\text{Cl})_2(\text{THF})$ ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$) en 1 mL de tolueno al reactor, respectivamente, a 40°C. El reactor se selló y se añadieron 2 L de isobutano y se comenzó la agitación a 700 rpm. Al acercarse la temperatura del reactor a 75°C, se comenzó la adición de etileno (550 psi) y se consiguió rápidamente un punto de ajuste de 80°C. El reactor se mantuvo a 80°C durante 60 minutos y después los volátiles se eliminaron al sistema de antorchas. Este procedimiento dejó al polietileno sólido en el reactor. Rindió 358,6 gramos de polietileno (actividad, 1.083.455 g(PE)/g (Cr)/h).
- 10 Para las muestras preparadas usando el Complejo (III) y un soporte activador de SSA sulfatada, el proceso de polimerización comprendió añadir 0,2 mL de TIBA, 0,3 gramos de SSA sulfatada y 0,002 gramos de $\text{Cp}''\text{Cr}(\text{Cl})_2(\text{THF})$ ($\text{Cp}'' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{Me})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$) en 1mL de tolueno al reactor, respectivamente, a 40°C. El reactor se selló y se añadieron 2 L de isobutano y se comenzó la agitación a 700 rpm. Al acercarse la temperatura del reactor a 85°C, se comenzó la adición de etileno (402 psi) y se consiguió rápidamente un punto de ajuste de 90°C. El reactor se mantuvo a 90°C durante 60 minutos y después los volátiles se eliminaron al sistema de antorchas. Este procedimiento dejó al polietileno sólido en el reactor. Rindió 108,1 gramos de polietileno (actividad, 366.163 g(PE)/g (Cr)/h).
- 15 Se preparó un total de 48 muestras y las condiciones, componentes y cantidades de componentes usadas en cada muestra, junto con la actividad de catalizador se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1

No. de Muestra	Catalizadores (gramo)	TIBA (mL)	SSA (gramo)	Comonómero C6 (gramos)	Delta P H ₂ (psi)	Etileno (psi)	Temp (°C)	Tiempo (min)	Actividad kgPE/mol/h	Actividad gPE/gCr/h
1	I(0,002)	0,2	0,3	0	0	402	90	54	80.027	1.539.099
2	I(0,002)	0,2	0,3	0	330	461	90	58	72.454	1.393.453
3	I(0,001)	0,2	0,15	0	461	486	90	60	43.808	842.519
4	I(0,001)	0,2	0,15	0	0	490	105	60	70.039	1.347.005
5	I(0,001)	0,2	0,15	0	463	490	105	60	55.723	1.071.675
6	I(0,001)	0,2	0,15	0	263	536	105	60	40.666	782.095
7	I(0,001)	0,2	0,15	0	366	555	105	60	44.578	857.340
8	I(0,001)	0,2	0,15	0	366	555	105	60	65.623	1.262.069
9	I(0,001)	0,2	0,15	0	469	574	105	60	60.050	1.154.901
10	I(0,001)	0,2	0,15	0	520	584	105	60	50.417	969.638
11	I(0,001)	0,2	0,15	18	462	484	90	60	33.226	639.015
12	I(0,001)	0,2	0,15	38	463	484	90	60	33.315	640.725
13	I(0,001)	0,2	0,15	57	463	482	90	60	34.175	657.256
14	II(0,002)	0	0,3	0	0	402	90	30	0	0
15	II(0,002)	0,1	0,3	0	0	402	90	60	14.861	285.820
16	II(0,002)	0,2	0,3	0	0	402	90	60	31.200	600.040
17	II(0,002)	0,3	0,3	0	0	402	90	60	22.999	442.325
18	II(0,002)	0,5	0,3	0	0	402	90	60	4.619	88.828
19	II(0,002)	1	0,3	0	0	402	90	60	24.036	462.266
20	II(0,002)	2	0,3	0	0	402	90	60	21.475	413.018
21	II(0,001)	0,15	0	0	0	402	90	60	0	0
22	II(0,002)	0,5	0,1	0	0	402	90	60	13.715	263.764
23	II(0,002)	0,5	0,2	0	0	402	90	60	15.521	298.509
24	II(0,002)	0,5	0,3	0	0	402	90	60	24.554	472.237
25	II(0,002)	0,5	0,4	0	0	402	90	60	24.193	465.288
26	II(0,002)	0,5	0,2(M)	0	0	402	90	30	1.650	31.724
27	II(0,002)	0,5	0,3	0	0	298	70	60	23.643	454.713
28	II(0,002)	0,5	0,3	0	0	348	80	60	25.136	483.416
29	II(0,002)	0,5	0,3	0	0	460	100	60	25.686	493.990
30	II(0,002)	0,2	0,3	0	0	550	80	60	56.335	1.083.455
31	II(0,002)	0,2	0,3	0	18	406	90	60	26.235	504.565
32	II(0,002)	0,2	0,3	0	32	407	90	60	24.774	476.467
33	II(0,002)	0,2	0,3	0	59	409	90	70	27.115	521.485
34	II(0,002)	0,2	0,3	0	100	419	90	60	24.617	473.445
35	II(0,002)	0,2	0,3	0	200	437	90	60	22.811	438.700
36	II(0,002)	0,2	0,3	0	330	461	90	60	19.889	382.503
37	II(0,002)	0,2	0,3	10	200	437	90	60	21.978	422.687

ES 2 677 068 T3

(continuación)

38	II(0,002)	0,2	0,3	20	200	437	90	60	17.721	340.808
39	II(0,002)	0,2	0,3	30	200	437	90	60	18.349	352.893
40	II(0,002)	0,2	0,3	50	200	437	90	60	15.726	302.437
41	II(0,002)	0,2	0,3	100	200	437	90	60	13.935	267.994
42	II(0,002)	0,2	0,3	0	0	490	105	60	19.135	368.000
43	II(0,002)	0,2	0,3	0	263	536	105	60	12.961	249.261
44	II(0,002)	0,2	0,3	0	366	555	105	60	16.165	310.897
45	II(0,002)	0,2	0,3	0	366	555	105	60	18.993	365.281
46	II(0,002)	0,2	0,3	0	469	574	105	60	13.369	257.117
47	II(0,002)	0,2	0,3	0	469	574	105	60	17.092	328.723
48	III(0,002)	0,2	0,3	0	0	402	90	60	19.039	366.163

Las muestras de polímero se sometieron entonces a caracterización adicional. El índice de fusión (MI, g/10 min) se determinó según ASTM D1238 condición F a 190°C con un peso de 2.160 gramos. El índice de fusión de alta carga (HLMI, g/10 min) se determinó según ASTM D1238 condición E a 190°C con un peso de 21.600 gramos. La densidad del polímero se determinó en gramos por centímetro cúbico (g/cc) en una muestra moldeada por compresión, enfriada a aproximadamente 15°C por hora y acondicionada durante aproximadamente 40 horas a temperatura ambiente según ASTM D1505 y ASTM D1928, procedimiento C. Los pesos moleculares y distribuciones de peso molecular se obtuvieron usando una unidad de cromatografía a alta temperatura PL 220 SEC (Polymer Laboratories) con triclorobenceno (TCB) como el disolvente, con una velocidad de flujo de 1 mL/minuto a una temperatura de 145°C. Se usó BHT (2,6-di-terc-butil-4-metilfenol) a una concentración de 0,5 g/L como un estabilizante en el TCB. Se usó un volumen de inyección de 200 µL con una concentración de polímero nominal de 1,5 mg/mL. La disolución de la muestra en TCB estabilizado se llevó a cabo calentando a 150°C durante 5 horas con agitación suave ocasional. Las columnas usadas fueron tres columnas PLgel Mixed A LS (7,8x300mm) y se calibraron con un estándar de polietileno lineal amplio (Chevron Phillips Marlex® BHB 5003) para el que se había determinado el peso molecular. Los resultados de estas caracterizaciones se resumen en la Tabla 2.

Tabla 2

No. de Muestra	Catalizadores (gramo)	MI dg/min	HLMI	M _n /1.000 (kg/mol)	M _w /1.000 (kg/mol)	M _z /1.000 (kg/mol)	M _w /M _n	Densidad (gramo/cc)
1	I	< 0,01	< 0,01					
2	I	< 0,01	< 0,01					
3	I	0,11		24,14	220,4	935,4	9,13	0,9605
5	I	< 0,01	0,66	69,47	1.382	3.075	19,89	
6	I	0,06	5,38	25,29	245,3	1.212	9,7	0,9586
7	I	0,28	19,3	19,81	190,1	1.094	9,6	0,9619
8	I	0,10	9,363	21,19	271,9	2.103	12,83	0,9608
9	I	0,40	21,16	18,39	170,9	1.209	9,29	0,9628
10	I	0,95	41,52	9,39	180,5	1.898	19,22	0,9648
11	I	0,20		18,96	217,6	1.256	11,48	0,9604
12	I	0,24		12,28	201,5	1.386	16,41	0,9592
13	I	0,17	63,8	20,78	214,9	1.102	10,34	0,9578
20	II	< 0,01	< 0,01	40,19	1.146	3.175	28,51	
36	II	< 0,01	0,03	20,81	680,1	2.305	32,68	
41	II	< 0,01	< 0,01	11,42	616,3	2.408	53,96	
43	II	0,21	15,00					
44	II	0,43	24,95	9,59	217,8	2.082	22,71	0,9610
45	II	0,47	27,17	14,36	225,9	2.396	15,73	0,9606
46	II	0,82	44,91	11,76	207,2	2.350	17,62	0,9633
47	II	0,84	50,03	10,23	186,8	2.111	18,25	0,9628
48	III	< 0,01	< 0,01					

Las MWD de las muestras preparadas usando los diferentes sistemas de catalizador descritos en la presente memoria se presenta en la Figura 1 mientras la Figura 2 proporciona una gráfica del radio de rotación como una función de MW.

Ejemplo 2

Las resinas producidas usando un sistema de catalizador del tipo descrito en la presente memoria se obtuvieron y ensayaron para determinar su comportamiento como películas. Particularmente, se prepararon dos conjuntos de muestras de BIP que comprendían polietileno y se designaron muestras 49-52. Las muestras 49 y 50 se prepararon como un primer conjunto de muestras BIP mientras las muestras 51 y 52 fueron un segundo conjunto de muestras BIP que se preparó en una fecha posterior. Las muestras 53-59 comprendían resinas de polietileno preparadas usando sistemas de catalizador diferentes. Específicamente, la muestra 53 fue una resina comercial preparada usando un catalizador Ziegler-Natta y que tenía un índice de fusión de 1; la muestra 54 fue una resina comercial preparada usada un catalizador de cromo convencional y que tenía un índice de fusión de 1; la muestra 55 fue una resina unimodal comercial preparada usando un sistema de catalizador Ziegler-Natta y que tenía un índice de fusión de 2; las muestras 56 y 57 fueron resinas comerciales preparadas usando un sistema de catalizador de cromo modificado y que tenían un índice de fusión de 2 y 1, respectivamente; la muestra 58 fue una resina multimodal que tenía un MI de 2,81 y comprendía un 60 % de un componente de bajo peso molecular (LMW) que tenía un PM = 26 kg/mol y un 40 % de un componente de alto peso molecular (HMW) que tenía un PM = 220 kg/mol; y la muestra 59 fue una resina multimodal que tenía un MI de 1,2 y comprendía un 40 % de un componente LMW que tenía un PM = 20 kg/mol y un 60 % de un componente HMW que tenía un PM = 220 kg/mol que se había tratado con peróxido para proporcionar un valor de LCB de 0,05 LCB/10.000 átomos de carbono. Se llevó a cabo GPC en las muestras 49-52 y una gráfica de estos resultados se presenta en las Figuras 3 y 4. Los resultados demuestran las realizaciones de los BIP del tipo descrito en la presente memoria que son composiciones unimodales que tienen una MWD amplia. Los resultados adicionales del análisis por GPC de las 11 muestras ensayadas se presentan en la Tabla 3.

Tabla 3

No. de Muestra	M _n	M _w	M _z	M _w /M _n	M _z /M _w
	kg/mol	kg/mol	kg/mol	kg/mol	
49	13	148	1.357	11,4	9,2
50	15	154	1.346	10,1	8,7
51	14	148	1.482	10,7	10,0
52	11	154	1.680	13,6	10,9
53	22	140	704	6,2	5,0
54	18	144	1.083	8,0	7,5
55	18	115	437	6,3	3,8
56	15	135	1.439	8,8	10,6
57	16	153	1.470	9,5	9,6
58	15	107	345	7,2	3,2
59	11	114	294	10,0	2,6

Los resultados demuestran que las muestras 49 a 52 tenían una distribución de peso molecular en el intervalo de las conseguidas con catalizadores de cromo comerciales (muestras 54, 56 y 58), lo que implica que la facilidad de la extrusión sería similar a la de estos productos comerciales.

El comportamiento reológico de las muestras 49-59 también se evaluó y estos resultados se presentan en la Tabla 4.

Tabla 4

No. de Muestra	E ₀	τ ₀	a ₀	E@100	LCB/10.000C Calculadas
	Pa•s	s		Pa•s	
49	1,9E+04	0,020	0,2154	1,0E+03	0,029
50	1,9E+04	0,025	0,2368	1,2E+03	0,021
51	2,2E+04	0,017	0,1992	1,0E+03	0,032
52	5,1E+04	0,017	0,1541	1,0E+03	0,055
53	3,8E+04	0,182	0,2548	1,0E+03	0,066
54	9,5E+04	0,147	0,1649	9,0E+02	0,127
55	1,1E+04	0,030	0,2977	9,6E+02	0,053
56	3,5E+04	0,047	0,1769	7,1E+02	0,070
57	7,0E+04	0,110	0,1707	8,5E+02	0,069
58	3,3E+03	0,022	0,5442	8,1E+02	0,016
59	8,9E+03	0,023	0,4196	1,7E+03	0,0474

Los resultados demuestran realizaciones de BIP del tipo descrito en la presente memoria (es decir, las Muestras 49-52) que tienen una viscosidad de cizalla cero mayor sin afectar demasiado la viscosidad de extrusión (Eta @ 100) sobre aquellas de resinas bimodales típicas tales como las muestras 58 y 59, lo que sugiere una mejor burbuja de la película soplada sin un impacto en el rendimiento.

Las propiedades de barrera de las muestras también se evaluaron y estos resultados se presentan en la Tabla 5.

Tabla 5

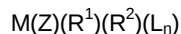
No. de Muestra	MI dg/min	Densidad g/cc	MVTR g.mil/100 in ² /día
			1 mil
49	1,2	0,965	0,5
50	1,0	0,964	0,56
51	1,2	0,965	0,38
52	1,1	0,965	0,38
53	0,99	0,956	0,60
54	1,1	0,965	0,75
55	1,9	0,959	0,40
56	2,1	0,965	0,48
57	1,3	0,964	0,58
58	2,8	0,965	0,40
59	1,2	0,963	0,45

Los resultados demuestran que las muestras de homopolímero 51 y 52 consiguieron los números más bajos de MVTR a un índice de fusión típico de una aplicación comercial para un calibre de película similar. Además, la gráfica del MVTR como una función de la viscosidad de cizalla cero, Figura 5, indica que las muestras tendrían una estabilidad de burbujas en película soplada similar a algunas resinas comerciales mientras se mantiene la ventaja del MVTR.

- 5 Aunque se han mostrado y descrito las realizaciones de la invención, un experto en la técnica puede hacer modificaciones a estas sin apartarse del espíritu y enseñanzas de la invención. Las realizaciones descritas en la presente memoria son solo ejemplares y no se pretende que sean limitantes. Son posibles muchas variaciones y modificaciones de la invención descrita en la presente memoria y están en el alcance de la invención. Cuando los intervalos o limitaciones numéricos se indican expresamente, debe entenderse que dichos intervalos o limitaciones expresados incluyen intervalos o limitaciones iterativos de una magnitud semejante que se encuentran en los intervalos o limitaciones indicados expresamente (p. ej., de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 incluye 2, 3, 4, etc.; mayor de 0,10 incluye 0,11, 0,12, 0,13, etc.). Por ejemplo, siempre que se describe un intervalo numérico con un límite inferior, R_l , y un límite superior, R_u , se describe específicamente cualquier número que se encuentre en el intervalo. En particular, los siguientes números en el intervalo están descritos específicamente: $R = R_l + k * (R_u - R_l)$, en la que k es una variable que varía de 1 por ciento a 100 por ciento con un incremento de 1 por ciento, es decir, k es 1 por ciento, 2 por ciento, 3 por ciento, 4 por ciento, 5 por ciento, 50 por ciento, 51 por ciento, 52 por ciento,, 95 por ciento, 96 por ciento, 97 por ciento, 98 por ciento, 99 por ciento o 100 por ciento. Además, cualquier intervalo numérico definido por dos números R como se define en lo anterior también está descrito específicamente. El uso del término "opcionalmente" respecto a cualquier elemento de una reivindicación se pretende que signifique que se requiere el elemento objeto, o alternativamente, no se requiere. Se pretende que ambas alternativas estén en el alcance de la reivindicación. El uso de términos más amplios tales como comprende, incluye, que tiene, etc., debe entenderse que proporciona soporte para términos más reducidos tales como que consiste en, que consiste esencialmente en, comprendido sustancialmente por, etc.
- 20 De acuerdo con esto, el alcance de la protección no está limitado por la descripción mostrada anteriormente, sino que solo está limitado por las reivindicaciones que siguen, incluyendo ese alcance todos los equivalentes del contenido de las reivindicaciones. Cada una y todas las reivindicaciones se incorporan en la memoria descriptiva como una realización de la presente invención. Así, las reivindicaciones son una descripción adicional y son una adición a las realizaciones de la presente invención. La discusión de una referencia en la presente memoria no es una admisión de que es técnica anterior a la presente invención, especialmente cualquier referencia que pueda tener una fecha de publicación posterior a la fecha de prioridad de esta solicitud. Las descripciones de todas las patentes, solicitudes de patente y publicaciones citadas en la presente memoria se incorporan en esta por referencia, hasta el grado de que proporcionan detalles ejemplares, de procedimiento u otros suplementarios a los mostrados en la presente memoria.
- 25
- 30

REIVINDICACIONES

1. Un sistema de catalizador que comprende un complejo medio sándwich de cromo, un soporte activador y un cocatalizador opcional, en el que el complejo medio sándwich de cromo **se caracteriza por** la fórmula general:



5 en la que M es cromo; Z comprende $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ o $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{Me})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$; R^1 y R^2 son independientemente un haluro, un grupo organilo o un grupo hidrocarbilo; L_n comprende un grupo donante de electrones neutro; y $n=0, 1$ o 2 .

2. El sistema de catalizador de la reivindicación 1 en el que L_n es tetrahidrofurano (THF), acetonitrilo, piridina, dietiléter o bipyridina.

10 3. El sistema de catalizador de la reivindicación 1 en el que el complejo medio sándwich de cromo comprende $\text{Cp}'\text{Cr}(\text{Cl})_2(\text{THF})$; o $\text{Cp}''\text{Cr}(\text{Cl})_2(\text{THF})$, en el que Cp' es $\text{C}_5\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)$ y Cp'' es $\text{C}_5\text{H}_4(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)$.

4. El sistema de catalizador de la reivindicación 1 en el que el soporte activador comprende un óxido sólido inorgánico tratado químicamente.

15 5. El sistema de catalizador de la reivindicación 4 en el que el óxido sólido inorgánico tratado químicamente comprende alúmina bromada, alúmina clorada, alúmina fluorada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina bromada, sílice-alúmina clorada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-circonia bromada, sílice-circonia clorada, sílice-circonia fluorada, sílice-circonia sulfatada, una arcilla pilarizada, un aluminofosfato o cualquier combinación de estos.

20 6. El sistema de catalizador de la reivindicación 1 en el que el soporte activador comprende sílice-alúmina que tiene un contenido de alúmina de aproximadamente 5 % a aproximadamente 95 % en peso.

7. El sistema de catalizador de la reivindicación 1 en el que el soporte activador comprende una alúmina sulfatada.

8. El sistema de catalizador de la reivindicación 1 que comprende además un aluminóxano, un compuesto de organoboro, un compuesto de organoborato o combinaciones de estos.

25 9. El sistema de catalizador de la reivindicación 1 en el que el cocatalizador comprende un compuesto de organoaluminio.

10. El sistema de catalizador de la reivindicación 9 en el que el compuesto de organoaluminio tiene la fórmula general:



en la que R^1 es un grupo alifático que tiene de 2 a 10 átomos de carbono.

30 11. El sistema de catalizador de la reivindicación 1 que tiene una actividad de catalizador en el intervalo de aproximadamente 10.000 g (PE)/g Cr/h a aproximadamente 5.000.000 g (PE)/g Cr/h

12. El sistema de catalizador de la reivindicación 1 que tiene una actividad de catalizador independiente de la temperatura de la reacción en el intervalo de aproximadamente 70 °C a aproximadamente 105 °C.

35 13. Un compuesto de fórmula $\text{Cp}'\text{Cr}(\text{Cl})_2(\text{L}_n)$, en el que Cp' es $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ y L_n es piridina, THF o dietiléter.

14. Un compuesto de fórmula $\text{Cp}''\text{Cr}(\text{Cl})_2(\text{L}_n)$, en el que Cp'' es $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{Me})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ y L_n es piridina, THF o dietiléter.

15. El sistema de catalizador de la reivindicación 1 que comprende el compuesto de la reivindicación 13 o el compuesto de la reivindicación 14.

40

Figura 1

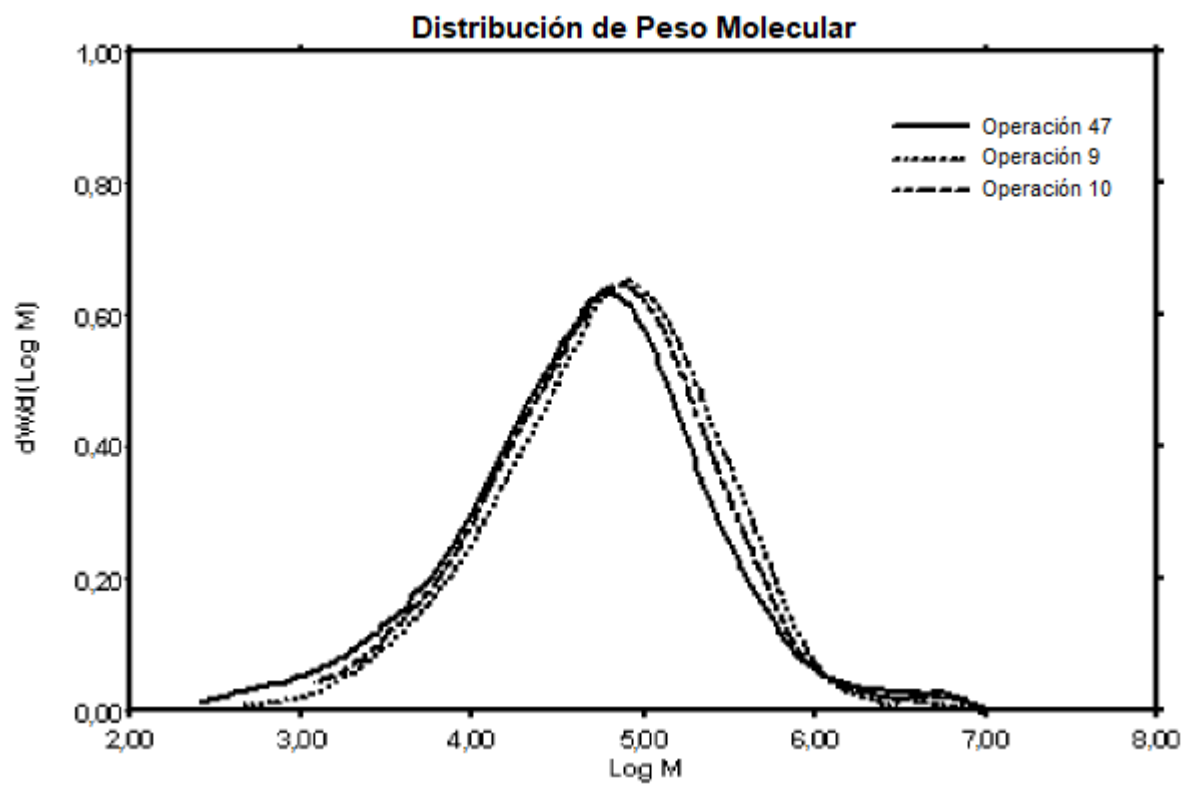


Figura 2

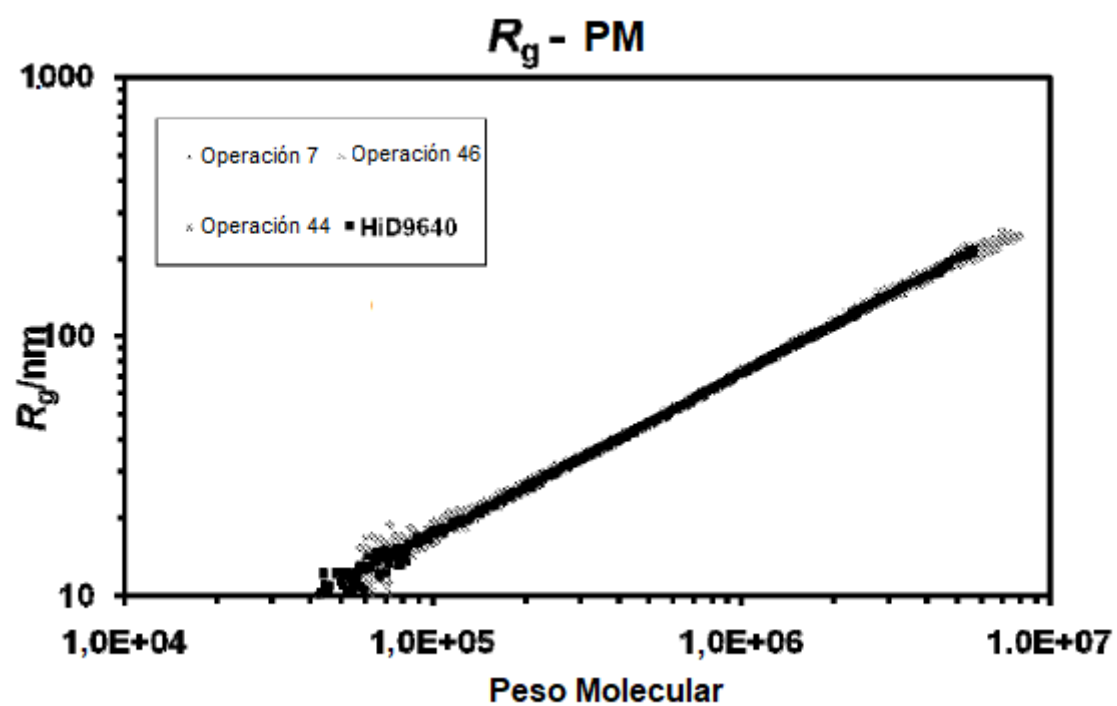


Figura 3

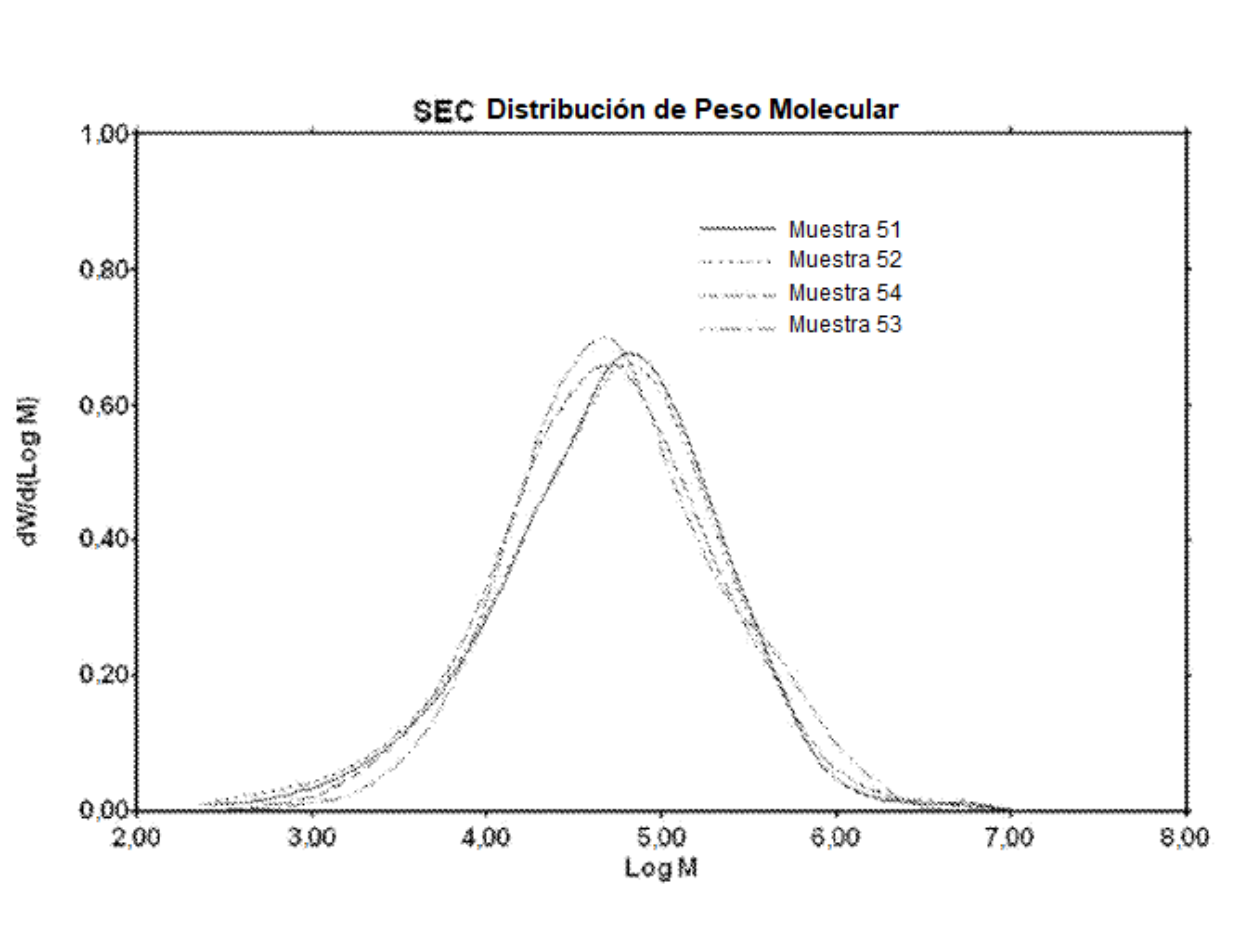


Figura 4

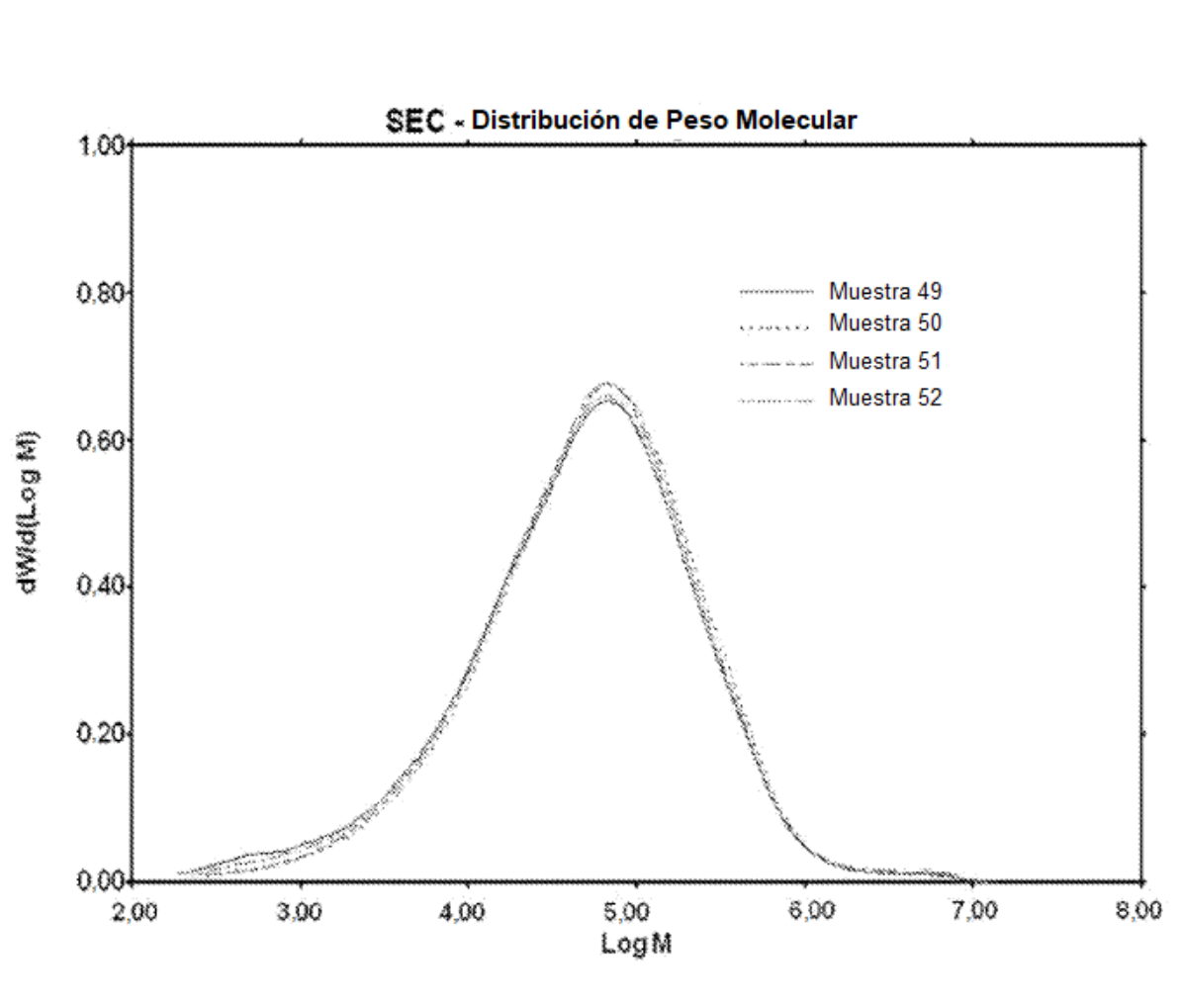


Figura 5

