

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 734 429**

51 Int. Cl.:

C08F 10/00 (2006.01)

C08F 4/646 (2006.01)

C08F 2/00 (2006.01)

C08L 23/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.03.2002 PCT/US2002/07919**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.09.2002 WO02074816**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.03.2002 E 02728477 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.04.2019 EP 1412398**

54 Título: **Polímeros de alta resistencia en estado fundido y método de elaboración de los mismos**

30 Prioridad:

16.03.2001 US 276719 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.12.2019

73 Titular/es:

**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)
2040 Dow Center
Midland, MI 48674, US**

72 Inventor/es:

**DEGROOT, ALEXANDER, W.;
STEVENS, JAMES, C.;
DESJARDINS, SYLVIE, Y.;
WEINHOLD, JEFFREY;
CARNAHAN, EDMUND;
GILLESPIE, DAVID y
VANDERLENDE, DANIEL, D.**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 734 429 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

Polímeros de alta resistencia en estado fundido y método de elaboración de los mismos

Campo de la invención

Esta invención se refiere a poliolefinas con propiedades mejoradas y a métodos de elaboración de las poliolefinas.

5 Antecedentes de la invención

Los homopolímeros y copolímeros de etileno son una clase bien conocida de polímeros olefínicos a partir de los cuales se producen varios productos de plástico. Tales productos incluyen películas, fibras, recubrimientos, y artículos moldeados, tales como recipientes y bienes de consumo. Los polímeros utilizados para elaborar estos artículos se preparan a partir de etileno, opcionalmente con uno o más monómeros copolimerizables. Existen muchos tipos de polietileno. Por ejemplo, el polietileno de baja densidad ("LDPE") es producido generalmente mediante polimerización por radicales libres y consiste en polímeros altamente ramificados con ramificaciones de cadenas largas y cortas distribuidas por todo el polímero. No obstante, las películas de LDPE tienen poca firmeza, poca resistencia a la perforación, baja resistencia a la tracción, y propiedades de desgarramiento deficientes, en comparación con el polietileno de baja densidad lineal ("LLDPE"). Por otra parte, el coste de fabricación de LDPE es relativamente elevado debido a que es producido a alta presión (p. ej., tan alta como 315 MPa (45.000 psi) y altas temperaturas. La mayor parte de los procedimientos comerciales con LDPE tienen una conversión de etileno relativamente baja. Como tal, se deben reciclar y volver a presurizar grandes cantidades de etileno que no ha reaccionado, lo que da como resultado un procedimiento ineficaz con un elevado coste energético.

Un procedimiento más económico para producir polietileno implica el uso de un catalizador de coordinación, tal como un catalizador de Ziegler-Natta, a baja presión. Los catalizadores de Ziegler-Natta convencionales se componen típicamente de muchos tipos de especies catalíticas, que tienen cada una diferentes estados de oxidación metálica y diferentes entornos de coordinación con ligandos. Los ejemplos de tales sistemas heterogéneos son conocidos e incluyen haluros metálicos activados por un co-catalizador organometálico, tal como cloruro de titanio soportado sobre cloruro de magnesio, activado con trietilaluminio. Debido a que estos sistemas contienen más de una especie catalítica, poseen sitios de polimerización con diferentes actividades y capacidades variables para incorporar comonómeros a una cadena polimérica. La consecuencia de tal química de múltiples sitios es un producto con poco control de la arquitectura de la cadena polimérica, cuando se compara con una cadena adyacente. Por otra parte, las diferencias en el sitio del catalizador individual producen polímeros de elevado peso molecular en algunos sitios y de bajo peso molecular en otros, dando como resultado un polímero con una amplia distribución del peso molecular y una composición heterogénea. Por consiguiente, la distribución de peso molecular de tales polímeros es bastante amplia como se indica mediante M_w/M_n (también referido como índice de polidispersidad o "PDI" o "MWD"). Debido a la heterogeneidad de la composición, sus propiedades mecánicas y otras propiedades son menos deseables.

Recientemente, se ha introducido una nueva tecnología de catalizador útil en la polimerización de olefinas. Se basa en la química de catalizadores homogéneos de un solo sitio, incluyendo metalocenos que son compuestos organometálicos que contienen uno o más ligandos de ciclopentadienilo anclados a un metal, tal como hafnio, titanio, vanadio, o zirconio. A menudo se utiliza un co-catalizador, tal como metil alumoxano oligomérico, para promover la actividad catalítica del catalizador. Al variar el componente metálico y los sustituyentes del ligando de ciclopentadienilo, se puede ajustar un sinfín de productos poliméricos con pesos moleculares que oscilan entre 200 y más de 1.000.000 y distribuciones de peso molecular de 1,0 a 15. Típicamente, la distribución de peso molecular de un polímero catalizado por metaloceno es menor que 3, y tal polímero se considera un polímero con una distribución de peso molecular estrecha.

La singularidad de los catalizadores de metaloceno reside, en parte, en la equivalencia estérica y electrónica de cada molécula de catalizador activa. Específicamente, los metalocenos se caracterizan por tener un único sitio químico estable, en lugar de una mezcla de sitios como se ha comentado anteriormente para los catalizadores de Ziegler-Natta convencionales. El sistema resultante está compuesto por catalizadores que tienen una actividad y una selectividad singulares. Por esta razón, los sistemas catalizadores de metaloceno a menudo son referidos como "de sitio único" debido a su naturaleza homogénea. Los polímeros producidos por tales sistemas a menudo son referidos en la técnica como resinas de sitio único.

El documento WO-A-97/48735 abarca un sistema catalizador de polimerización de olefinas de metales de transición mixto adecuado para la polimerización de monómeros de olefina que comprenden un sistema catalizador de metal de transición tardío y al menos un sistema catalizador diferente seleccionado del grupo que consiste en sistemas catalizadores de metales de transición tardíos, sistemas catalizadores de metaloceno de metal de transición o sistemas catalizadores de Ziegler-Natta.

Con la llegada de los catalizadores de coordinación para la polimerización de etileno, el grado de ramificación de la cadena larga en el polímero de etileno disminuyó sustancialmente, tanto para los polímeros de etileno de Ziegler-Natta tradicionales como para los polímeros de etileno catalizados por metaloceno más modernos. Ambos, particularmente los copolímeros de metaloceno, son polímeros sustancialmente lineales con un nivel limitado de

polímeros lineales o ramificados de cadena larga. Estos polímeros son relativamente difíciles de procesar en estado fundido cuando la distribución de peso molecular es menor que 3,5. De ese modo, parece existir un dilema, - los polímeros con una distribución de peso molecular amplia son más fáciles de procesar pero pueden carecer de los atributos deseables en estado sólido disponibles por otra parte procedentes de los polímeros catalizados con metaloceno. Por el contrario, el polímero lineal o sustancialmente catalizado por un catalizador de metaloceno tiene propiedades físicas deseables en estado sólido pero sin embargo, puede carecer de la procesabilidad deseada cuando se encuentra en estado fundido.

En la extrusión de películas sopladas, la estabilidad de las burbujas es un parámetro del procedimiento relativamente importante. Si la resistencia en estado fundido del polímero es demasiado baja, la burbuja no es estable y de ese modo afecta a la calidad de la película. Por lo tanto, es deseable producir polímeros con una resistencia en estado fundido relativamente alta. Por estas razones, existe la necesidad de un polímero y unos procedimientos de polimerización que puedan producir un polímero con características de procesamiento en estado fundido similares o mejores que las de LDPE (es decir, resistencia en estado fundido elevada) a la vez que muestren propiedades en estado sólido comparables a las de un polímero catalizado por metaloceno.

Compendio de la invención

En las realizaciones de la invención descritas en las reivindicaciones, una composición polimérica, comprende: a) un componente ramificado de elevado peso molecular (HMW); y b) un componente ramificado de bajo peso molecular (LMW), en donde la composición es bimodal, libre de ramificaciones de cadena corta características de LDPE, y caracterizada por una resistencia en estado fundido (MS) que satisface la siguiente relación: $MS > -x + 12$ donde x es mayor que o igual a 12,5 e y es mayor que o igual a 3, e ly es el índice de fluidez medido de acuerdo con ASTM D-1238, condiciones 190°C/2,16 kg; en donde libre de ramificaciones de cadena corta características de LDPE significa que el nivel de ramificaciones de pentilo es menor que 0,30 ramificaciones de pentilo por 1.000 átomos de carbono en total cuando la composición polimérica no contiene 1-hepteno como comonomero; el nivel de ramificaciones de butilo es menor que 0,6 ramificaciones de butilo por 1.000 átomos de carbono en total cuando la composición polimérica contiene un comonomero de 1-hepteno pero no contiene un comonomero de 1-hexeno; el nivel de ramificaciones de etilo es menor que 0,6 ramificaciones de etilo por 1.000 átomos de carbono en total cuando la composición polimérica contiene un comonomero de 1-hepteno así como un comonomero de 1-hexeno; o el nivel de ramificaciones de propilo es menor que 0,03 ramificaciones de propilo por 1.000 átomos de carbono en total cuando la composición polimérica contiene un comonomero de 1-hepteno así como un comonomero de 1-hexeno, así como un comonomero de 1-buteno; en donde el componente de HMW y el componente de LMW tienen una incorporación de comonomero similar y los comonomeros son monómeros olefínicos; en donde la incorporación de comonomero similar significa: cuando un primer catalizador incorpora menos de 5% en moles de comonomeros, un segundo catalizador incorpora el mismo porcentaje en moles de comonomeros dentro de 2% en moles sustancialmente en las mismas condiciones de polimerización de temperatura, presión, concentración de comonomero y tipo de comonomero; cuando un primer catalizador incorpora de 5% en moles a 10% en moles de comonomeros, un segundo catalizador incorpora el mismo porcentaje en moles de comonomeros dentro de 3% en moles sustancialmente en las mismas condiciones de polimerización de temperatura, presión, concentración de comonomero y tipo de comonomero; cuando un primer catalizador incorpora de 10% en moles a 20% en moles de comonomeros, un segundo catalizador incorpora el mismo porcentaje en moles de comonomeros, dentro de 4% en moles sustancialmente en las mismas condiciones de polimerización de temperatura, presión, concentración de comonomero y tipo de comonomero; y cuando un primer catalizador incorpora 20% en moles o más de comonomeros, un segundo catalizador incorpora el mismo porcentaje en moles de comonomeros dentro de 6% en moles sustancialmente en las mismas condiciones de polimerización de temperatura, presión, concentración de comonomero y tipo de comonomero. Una composición de polímero en donde un valor de $\frac{M_w}{M_n}$ de menos de 0,22, cuando $\frac{M_w}{M_n}$ es el índice de ramificación de la cadena larga para una fracción de la composición que tiene un M_n de 100.000 y $\frac{M_w}{M_n}$ es el índice de ramificación de cadena larga para una fracción de la composición que tiene un M_n de 500.000. La composición de polímero en donde el monómero olefínico es un compuesto alifático o aromático C2-C20 que contiene una insaturación vinílica o un dieno C4-C40. La composición de polímero en donde el monómero olefínico se selecciona entre etileno, propileno, isobutileno, 1-buteno, 1-penteno, 1 hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, y 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno, 1-eicoseno, 3-metil-1-buteno, metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 4,6-dimetil-1-hepteno, 4-vinilciclohexeno, vinilciclohexano, norbornadieno, etiliden-norborneno, ciclopenteno, ciclohexeno, dicitopentadieno, cicloocteno, 1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 1,4-hexadieno, 1,5-hexadieno, 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, estireno, o-metilestireno, p-metilestireno, t-butilestireno, interpolímeros de etileno y estireno, 1,4-hexadieno, 1,6-octadieno, 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, 5-metil-1,4-hexadieno, 3,7-dimetil-1,6-octadieno, 3,7-dimetil-1,7-octadieno, isómeros mixtos de dihidromiriceno y dihidroocineno, 1,3-ciclopentadieno, 1,4-ciclohexadieno, 1,5-ciclooctadieno, 1,5-ciclododecadieno, tetrahidroindeno, metil-tetrahidroindeno, dicitopentadieno, biciclo-(2,2,1)-hepta-2,5-dieno, propenil-2-norborneno, 5-isopropiliden-2-norborneno, 5-(4-ciclopentenil)-2-norborneno, ciclohexiliden-2-norborneno, 5-vinil-2-norborneno, y norbornadieno.

La composición en donde para el componente ramificado, de bajo peso molecular (LMW), x es mayor que o igual a 3 e y es mayor que o igual a 4,5 y tiene una distribución de peso molecular mayor que 3. La composición en donde x es aproximadamente 12,5 e y es aproximadamente 4,5. La composición en donde la composición tiene una distribución de peso molecular mayor que 3,0. La composición en donde la composición tiene una distribución de peso molecular desde mayor que 3,0 a 12,0. La composición en donde el componente de HMW tiene un M_w/M_n de

1,5 a 4,0. La composición en donde el componente de LMW tiene un Mw/M de 1,5 a 4,0. La composición en donde el componente de HMW tiene un M* mayor que 300.000 g/mol. La composición en donde el componente de LMW tiene un M* menor de 200.000.

La composición en donde el componente de HMW tiene una distribución de peso molecular de menos de 3,0 y el componente de LMW tiene una distribución de peso molecular de menos de 3,0. La composición en donde la composición tiene una razón de peso molecular del componente de HMW con respecto al peso molecular del componente de LMW, que es mayor que 10. La composición en donde el componente de HMW comprende de más de 0% a 50% en peso de la composición total y el componente de LMW comprende de 50% en peso a menos de 100% en peso de la composición total. La composición en donde el componente de HMW comprende de más de 2% a 5% en peso de la composición total y el componente de LMW comprende de 95% en peso a 98% en peso de la composición total. La composición en donde x es mayor que o igual a 12,5 e y es mayor que o igual a 4,5. La composición en donde x es mayor que 5 e y es mayor que o igual a 4,5.

Los polímeros descritos en la presente memoria se pueden utilizar para una variedad de fines. Algunos polímeros se pueden utilizar como películas, tales como capas de películas selladoras, películas retráctiles, películas laminadas y películas extensibles. Algunos polímeros se utilizan como fibras, alambres, cables, moldes, o recubrimientos, incluyendo rotomoldeos y recubrimientos por extrusión. Algunas composiciones se pueden utilizar como tuberías, perfiles, soportes de alfombras, forros, y sacos, tales como sacos para alimentación. Algunos polímeros son útiles como bolsas o fundas, incluyendo bolsas y fundas elaboradas por un equipo de formado-llenado-sellado (FFS). Algunas fundas también se fabrican utilizando un equipo de formado-llenado-sellado (FFS), incluyendo unidades verticales de formado-llenado-sellado.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es una curva de GPC imaginaria que ilustra una distribución de peso molecular bimodal.

La Figura 2 muestra un espectro de GPC y sus picos desconvolucionados para un polímero elaborado de acuerdo con una realización de la invención; y

La Figura 3 es un gráfico de la resistencia en estado fundido como una función del índice de fluidez de los polímeros de acuerdo con algunas realizaciones de la invención.

Descripción de las realizaciones de la invención

En la siguiente descripción, todos los números descritos en la presente memoria son valores aproximados, con independencia de si se utiliza la palabra "aproximadamente" o "de manera aproximada" con relación a los mismos. Éstos pueden variar hasta 1%, 2%, 5%, o algunas veces de 10 a 20%. Siempre que se describe un intervalo numérico con un límite inferior, R_L , y un límite superior R_U , se describe específicamente cualquier número R que caiga dentro del intervalo. En particular, los siguientes números R dentro del intervalo están específicamente descritos: $R = R_L + k(R_U - R_L)$, en donde k es una variable que oscila de 1% a 100% con un incremento de 1%, es decir, k es 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, ..., 50%, 51%, 52%, ..., 95%, 96%, 97%, 98%, 99%, o 100%. Por otra parte, cualquier intervalo numérico definido por dos números, R, como se define en lo anterior, también está específicamente descrito.

Las realizaciones de la invención proporcionan composiciones de polímeros con una resistencia en estado fundido relativamente alta. En algunas realizaciones, una composición de polímero con una resistencia en estado fundido relativamente alta comprende: (a) un componente ramificado de elevado peso molecular y (b) un componente ramificado de bajo peso molecular en donde la composición está sustancialmente libre de ramificaciones de cadena corta características de LDPE, y se caracteriza por una resistencia en estado fundido (MS) que satisface la siguiente relación:

$$MS \geq \frac{x}{I_2} + y \quad (I)$$

donde I_2 es el índice de fluidez, x es mayor que o igual a 12,5 e y es mayor que o igual a 3. En algunas realizaciones, el valor para x en (I) es mayor que 14, mayor que 16, mayor que 20, mayor que 25, o mayor que 30 y el valor de y, en algunas realizaciones, es de aproximadamente 4,5, aproximadamente 5,0, aproximadamente 6,0, o aproximadamente 7,0. En otras realizaciones, la resistencia en estado fundido es mayor que o igual a la fórmula (I) cuando x es 35 o 40 o y es aproximadamente 8, aproximadamente 10, aproximadamente 15, o aproximadamente 20.

Algunas realizaciones proporcionan una composición de polímero que comprende: (a) una cadena principal y (b) una pluralidad de ramificaciones de cadena larga conectadas a la cadena principal en donde la composición tiene un valor de $2^{\circ}g'_{LCB} - 1^{\circ}g'_{LCB}$ de menos de o igual a 0,22, donde $1^{\circ}g'_{LCB}$ es el índice de ramificación para una fracción de la

composición que tiene un M_w de 100.000 y $^{29}\text{I}_{\text{LCB}}$ es el índice de ramificación para una fracción de la composición que tiene un M_w de 500.000.

Los polímeros se caracterizan por una resistencia en estado fundido (MS) que satisface la siguiente relación:

$$MS \geq \frac{x}{I_2} + y \quad (\text{II})$$

donde I_2 es el índice de fluidez, x es mayor que o igual a 3 e y es mayor que o igual a 4,5 y una distribución de peso molecular mayor que 3. En algunas realizaciones, el valor para x en (II) es mayor que 5, mayor que 7, mayor que 10, mayor que 12,5, o mayor que 15 y el valor de y , en algunas realizaciones, es de aproximadamente 5,0, aproximadamente 6,0, o aproximadamente 7,0. En otras realizaciones, la resistencia en estado fundido es mayor que o igual a la fórmula (II) cuando x es 35 o 40 o y es aproximadamente 8, aproximadamente 10, aproximadamente 15, o aproximadamente 20. En otras realizaciones más, la resistencia en estado fundido puede satisfacer una fórmula donde x es mayor que aproximadamente cualquiera de 14, 16, 20, mayor que 25, o 30 y el valor de y , en algunas realizaciones, es de aproximadamente 4,5, aproximadamente 5,0, aproximadamente 6,0, o aproximadamente 7,0.

Algunos polímeros se caracterizan por una resistencia en estado fundido (MS) que satisface la siguiente relación:

$$MS \geq \frac{x}{I_2} + y \quad (\text{III})$$

donde x es mayor que o igual a 3 e y es mayor que o igual a 4,5 y una distribución de peso molecular mayor que 3.

Si bien ciertas realizaciones poseen algunas propiedades poliméricas que son similares a las propiedades de LDPE (por ejemplo, resistencia en estado fundido), los nuevos polímeros descritos en la invención se pueden distinguir de LDPE de diversas maneras. Un ejemplo de las diferencias entre los polímeros novedosos descritos en la presente memoria y LDPE es la naturaleza de las ramificaciones de cadena corta. Debido a que LDPE se prepara mediante polimerización por radicales en reactores a alta presión, las ramificaciones de cadena corta tienen longitudes variables y características. Por ejemplo, un LDPE típico con un total de 6-20 grupos metilo por cada mil átomos de carbono contiene 2-3% de metilo, 31-37% de etilo, aproximadamente 2% de propilo, 34-37% de butilo, 11-13% de amilo (pentilo) así como ramificaciones más largas. Las ramificaciones de etilo están en su mayoría presentes en forma de etilo 1,3 (predominantemente racémico), o 1,3-etilo con un grupo etilo en un carbono cuaternario; los etilos aislados son raros, como también los grupos hexilo. Estos patrones de ramificación distintivos son el resultado de la transferencia intramolecular ("back-biting") de los radicales generados durante el mecanismo de polimerización de LDPE.

De este modo, los interpolímeros novedosos descritos en la presente memoria se caracterizan por estar sustancialmente libres de ramificaciones de cadena corta características de LDPE. El término "sustancialmente libre de ramificaciones de cadena corta característica de LDPE" significa lo siguiente. Para los polímeros olefínicos que no contienen 1-hepteno como (co)monómero, el nivel de ramificaciones de pentilo (también conocido como amilo) es menor que 0,30 ramificaciones de pentilo por 1.000 átomos de carbono en total. Para los polímeros olefínicos que contienen (co)monómero de 1-hepteno (que produce ramificaciones de pentilo a partir de la inserción del 1-hepteno) pero que no contienen (co)monómero de 1-hexeno, el nivel de ramificaciones de butilo es menor que 0,6 ramificaciones de butilo por 1.000 átomos de carbono en total. Para los polímeros olefínicos que contienen (co)monómero de 1-hepteno (que produce ramificaciones de pentilo a partir de la inserción del 1-hepteno) así como (co)monómero de 1-hexeno (que produce ramificaciones de butilo a partir de la inserción del 1-hexeno), el nivel de ramificaciones de etilo es menor que 0,6 ramificaciones de etilo por 1.000 átomos de carbono en total. Para los polímeros de olefina que contienen (co)monómero de 1-hepteno (que produce ramificaciones de pentilo a partir de la inserción del 1-hepteno) así como (co)monómero de 1-hexeno (que produce ramificaciones de butilo a partir de la inserción del 1-hexeno), el nivel de ramificaciones de propilo es menor que 0,03 ramificaciones de propilo por 1.000 átomos de carbono en total.

Se debe entender que se pueden realizar combinaciones que comprendan los polímeros de acuerdo con las realizaciones de la invención y otros polímeros, incluyendo LDPE. Por lo tanto, se debe entender que se debe llevar a cabo la prueba de RMN para determinar si un polímero está "sustancialmente libre de ramificaciones de cadena corta características de LDPE" sobre el polímero antes de producir la combinación con LDPE.

Los polímeros descritos en la presente memoria también difieren de LDPE en que tienen una distribución de peso molecular relativamente estrecha y una estructura de ramificaciones de cadena larga controlada; por otra parte,

difieren de un polímero catalizado por metaloceno típico en que su procesabilidad es mejor. De ese modo, algunos de los interpolímeros llenan el vacío entre el LDPE y los polímeros catalizados por metaloceno disponibles actualmente.

El término "polímero" como se emplea en la presente memoria se refiere a un compuesto macromolecular preparado polimerizando monómeros del mismo tipo o de un tipo diferente. Un polímero hace referencia a homopolímeros, copolímeros, terpolímeros, interpolímeros, etcétera. El término "interpolímero" utilizado en la presente memoria hace referencia a polímeros preparados por polimerización de al menos dos tipos de monómeros o comonómeros. Esto incluye, pero no se limita a, copolímeros (que normalmente se refiere a polímeros preparados a partir de dos monómeros o comonómeros diferentes), terpolímeros (que normalmente se refiere a polímeros preparados a partir de tres tipos de monómeros o comonómeros diferentes), y tetrapolímeros (que normalmente se refiere a polímeros preparados a partir de cuatro tipos de monómeros o comonómeros diferentes), y similares.

El término "bimodal" como se emplea en la presente memoria significa que la MWD en una curva de GPC muestra dos polímeros componentes en donde un polímero componente puede existir incluso como una joroba, hombro o cola con respecto a la MWD del otro polímero componente. Por supuesto, en algunas realizaciones, una "distribución de peso molecular bimodal" se puede desconvolucionar con la libertad para ajustarse a más de dos picos. En algunas realizaciones, el término "bimodal" no incluye polímeros multimodales, tales como LDPE. La Figura 1 ilustra una MWD bimodal imaginaria y los componentes de bajo peso molecular y elevado peso molecular derivados de la desconvolución. Después de la desconvolución, se pueden obtener la anchura del pico a la mitad de su máximo (WAHM) y el peso molecular promedio (M_w) de cada componente. A continuación se puede calcular el grado de separación ("DOS") entre los dos componentes por medio de la siguiente ecuación:

$$DOS = \frac{M_w^H - M_w^L}{WAHM^H + WAHM^L} \quad (IV)$$

en donde M_w^H y M_w^L son los respectivos pesos moleculares promedio en peso del componente de HMW y el componente de LMW; y $WAHM^H$ y $WAHM^L$ son las respectivas anchuras de los picos a la mitad de su máximo de la curva de distribución de peso molecular desconvolucionado para el componente de HMW y el componente de LMW. El DOS para la nueva composición es 0,01 o superior. En algunas realizaciones, el DOS es mayor que 0,05, 0,1, 0,5, o 0,8. Preferiblemente, el DOS para los componentes bimodales es al menos 1 o superior. Por ejemplo, el DOS es al menos 1,2, 1,5, 1,7, 2,0, 2,5, 3,0, 3,5, 4,0, 4,5, o 5,0. En algunas realizaciones, el DOS está entre 5,0 y 100, entre 100 y 500, o entre 500 y 1.000. Se debe observar que el DOS puede ser cualquier número en el intervalo anterior. En otras realizaciones, el DOS supera 1.000 o incluso 10.000 a 25.000 o 50.000.

En algunas realizaciones el componente de HMW y el componente de LMW son distintos. El término "distinto" como se emplea en la presente memoria en referencia a la distribución de peso molecular del componente de LMW y el componente de HMW significa que el DOS es mayor que 1,0 y no existe un solapamiento sustancial de las dos distribuciones de peso molecular correspondientes en la curva de GPC resultante. Esto es, cada distribución de peso molecular es suficientemente estrecha y sus pesos moleculares promedio son suficientemente diferentes de manera que la MWD de ambos componentes muestra sustancialmente un momento inicial en su lado de peso molecular elevado así como en su lado de peso molecular bajo.

En algunas realizaciones, incluso cuando el componente de HMW y el componente de LMW tienen un DOS elevado o son distintos, la MWD global de la composición es todavía relativamente estrecha. En algunas realizaciones, la MWD de la composición global es aproximadamente 3,0, aproximadamente 3,5 aproximadamente 4,0 o aproximadamente 5,0. En otras realizaciones la MWD global puede ser mayor que 6,0, 8, 10, o 12. Algunas composiciones pueden tener una MWD global mayor que 15 o 20.

Un factor que influye en la MWD global es la diferencia entre los pesos moleculares del componente de HMW y el componente de LMW. En algunas realizaciones, la razón de los pesos moleculares del componente de HMW y el componente de LMW, M_w^H / M_w^L puede ser de aproximadamente 1,5, aproximadamente 2,0, aproximadamente 3,0 o mayor que 4,0, 6,0, u 8,0. Preferiblemente M_w^H / M_w^L es mayor que 10. Generalmente, la razón, M_w^H / M_w^L , se encuentra en el intervalo de 12 a 60, preferiblemente en el intervalo de 15 a 40, aún más preferiblemente de 15 a 30, y lo más preferiblemente de 15 a 20. En otras realizaciones, la razón M_w^H / M_w^L puede ser mayor que 60 (p. ej., 70, 80, 90, o incluso 100), pero es generalmente menos preferido.

Otro factor que puede tener un efecto sustancial sobre la MWD global es el "fraccionamiento del polímero" de la composición. Un "fraccionamiento de polímero" se define como la fracción en peso del componente polimérico de elevado peso molecular en una composición de polímero. La fracción relativa de los componentes de peso molecular elevado y bajo se determina a partir del pico de GPC desconvolucionado. Se prefieren las composiciones con un fraccionamiento de 1% a 50%. Algunas composiciones tienen un fraccionamiento de aproximadamente 1,5, aproximadamente 2,0 o aproximadamente 2,5% en peso. Otras composiciones tienen un fraccionamiento de aproximadamente 3% en peso, aproximadamente 5% en peso, aproximadamente 10% en peso, o aproximadamente 15% en peso. Otras composiciones más tienen un fraccionamiento de aproximadamente 20% en peso,

aproximadamente 30% en peso, o aproximadamente 45% en peso.

Los interpolímeros producidos de acuerdo con algunas realizaciones de la invención tienen niveles relativamente elevados de ramificaciones de cadena larga ("LCB"). La ramificación de cadena larga se forma en los interpolímeros novedosos descritos en la presente memoria por reincorporación de cadenas poliméricas terminadas en vinilo. Como tal, la distribución de la longitud de las LCB corresponde a la distribución de peso molecular de moléculas de polímero terminadas en vinilo dentro de la muestra de polímero. Las ramificaciones de cadena larga para los fines de esta invención representan las ramificaciones formadas por reincorporación de macrómeros terminados en vinilo, no las ramificaciones formadas por incorporación de los comonómeros. El número de átomos de carbono en las ramificaciones de cadena larga oscila entre una longitud de la cadena de al menos un carbono más que dos carbonos menos que el número total de carbonos en el comonómero hasta varios miles. Por ejemplo, una ramificación de cadena larga de un interpolímero de etileno sustancialmente lineal de etileno/octeno tiene al menos siete (7) carbonos de longitud (es decir, 8 carbonos menos 2 igual a 6 carbonos más uno igual a siete carbonos de largo en la cadena). El nivel de LCB se refiere al número de ramificaciones de cadena larga por 1.000 átomos de carbono. Típicamente, el nivel de LCB en los interpolímeros es de 0,02 ramificaciones/1.000 carbonos o superior. Algunos interpolímeros pueden tener de 0,05 a 1 LCB/1.000 carbonos, o incluso de 0,05 a 3 LCB/1.000 carbonos, mientras otros interpolímeros pueden tener de 0,1 LCB/1.000 carbonos a 10 LCB/1.000 carbonos. Otros polímeros más pueden tener LCB que exceda de 10/1.000 carbonos. Preferiblemente, el nivel de ramificación de cadena larga es de 0,05 a 10, aunque niveles de LCB superiores pueden tener ciertos efectos beneficiosos. Por ejemplo, se observa que un interpolímero de etileno con LCB posee una procesabilidad mejorada, tal como pseudoplasticidad y fractura de la masa fundida retardada, como se describe en la Patente de Estados Unidos Núm. 5.272.236. Se espera que un nivel superior de LCB en un interpolímero pueda mejorar adicionalmente la procesabilidad y la resistencia en estado fundido.

Para algunas de las realizaciones de la invención, se puede describir que los polímeros tienen una estructura de LCB "de tipo peine". Para los propósitos de esta invención, una estructura de LCB "de tipo peine" se refiere a la presencia de niveles significativos de moléculas de polímero que tienen una cadena principal relativamente larga y que tienen una pluralidad de ramificaciones de cadena larga que son relativamente cortas en comparación con la longitud de la cadena principal. Las LCB que tienen generalmente una longitud de menos de un tercio de la longitud de la cadena principal del polímero de promedio se consideran relativamente cortas para los fines de esta invención. Por ejemplo, un polímero que comprende moléculas individuales que tienen una cadena principal de aproximadamente 5.000 carbonos de media y 3 ramificaciones de cadena larga de aproximadamente 500 carbonos cada uno de media tendría una estructura "de tipo peine".

Se conocen varios métodos para determinar la presencia de ramificaciones de cadena larga. Por ejemplo, se puede determinar la ramificación de cadena larga para algunos de los interpolímeros de la invención descritos en la presente memoria utilizando la espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) ^{13}C y hasta cierto punto, p. ej. para homopolímeros de etileno y para ciertos copolímeros, y se puede cuantificar utilizando el método de Randall, (*Journal of Macromolecular Science, Rev. Macromol. Chem. Phys.*, C29 (2 y 3), pág. 285-297). Aunque la espectroscopía de resonancia magnética nuclear ^{13}C convencional no puede determinar la longitud de una ramificación de cadena larga de más de aproximadamente seis átomos de carbono, existen otras técnicas conocidas útiles para cuantificar o determinar la presencia de ramificaciones de cadena larga en polímeros de etileno, tales como interpolímeros de etileno/1-octeno. Para aquellos interpolímeros en donde las resonancias ^{13}C del comonómero se solapan completamente con las resonancias ^{13}C de las ramificaciones de cadena larga, o el comonómero o los otros monómeros (tales como el etileno) se pueden marcar isotópicamente de manera que la LCB se pueda distinguir del comonómero. Por ejemplo, se puede preparar un copolímero de etileno y 1-octeno utilizando etileno marcado con ^{13}C . En este caso, las resonancias de LCB asociadas con la incorporación de macrómeros tendrán una intensidad significativamente potenciada y mostrarán acoplamiento a los carbonos ^{13}C adyacentes, mientras que las resonancias de octeno no se potenciarán.

El índice de ramificación también se puede utilizar para cuantificar el grado de ramificación de cadena larga en un polímero termoplástico seleccionado. El índice de ramificación g' se define mediante la siguiente ecuación:

$$g' = \frac{IV_{Br}}{IV_{Lin}} \bigg|_{M_w} \quad (V)$$

donde g' es el índice de ramificación, IV_{Br} es la viscosidad intrínseca del polímero termoplástico ramificado (p. ej., polipropileno) y IV_{Lin} es la viscosidad intrínseca del correspondiente polímero termoplástico lineal que tiene el mismo peso molecular medio ponderal y distribución de peso molecular que el polímero termoplástico ramificado y, en el caso de los copolímeros y terpolímeros, sustancialmente la misma proporción o proporciones moleculares relativas de unidades de monómero. Para este fin, el peso molecular y la distribución de peso molecular se consideran "los mismos" si los respectivos valores para el polímero ramificado y el correspondiente polímero lineal están dentro de 10% entre sí. La viscosidad intrínseca, en la fórmula anterior, en su sentido más general es una medida de la capacidad de una molécula de polímero para potenciar la viscosidad de una solución. Esto depende tanto del tamaño como de la forma de la molécula de polímero disuelto. Por tanto, al comparar un polímero no lineal con un polímero lineal de sustancialmente el mismo peso molecular medio ponderal, esto es una indicación de la

configuración de la molécula de polímero no lineal. En efecto, la razón anterior de viscosidades intrínsecas es una medida del grado de ramificación del polímero no lineal. Un método para determinar la viscosidad intrínseca de polietileno se describe en *Macromolecules*, 2000, 33, 7489-7499. En esta memoria descriptiva, la viscosidad intrínseca en cada caso se determina con el polímero disuelto en decahidronaftaleno a 135°C. Otro método para medir la viscosidad intrínseca de un polímero es ASTM D5225-98 - *Método de Prueba Convencional para Medir la Viscosidad en Solución de Polímeros con un Viscosímetro Diferencial*.

El índice de ramificación g' es inversamente proporcional a la cantidad de ramificación. Así, los valores más bajos para g' indican cantidades relativamente mayores de ramificación. Las cantidades de ramificación de cadena corta y larga contribuyen cada una al índice de ramificación de acuerdo con la fórmula: $g' = g'_{LCB} \times g'_{scB}$. De ese modo, el índice de ramificación debido a la ramificación de cadena larga se puede calcular a partir del valor determinado experimentalmente para g' como describen Scholte, et al. en *J. App. Polymer Sci.*, 29, 3763-3782 (1984). Preferiblemente, el índice de ramificación de cadena larga promediado g'_{LCB} de la composición es menor que 0,9, 0,8, 0,7, 0,6 o 0,5. En algunas realizaciones, el índice de ramificación está en el intervalo de 0,01 a 0,4.

En algunas realizaciones g'_{LCB} es sustancialmente uniforme en toda la composición de polímero. En algunas realizaciones, sustancialmente uniforme en toda la composición de polímero significa que el valor de g'_{LCB} del componente de HMW y el valor de g'_{LCB} para el componente de LMW son sustancialmente iguales. Alternativamente, en algunas realizaciones, un índice de ramificación de cadena larga sustancialmente uniforme también se puede determinar midiendo el índice de ramificación para dos fracciones de peso diferente de la composición de polímero. En tales realizaciones, la primera fracción de peso tiene un peso molecular, M_w , de 100.000 y la segunda fracción tiene un peso molecular, M_w , de 500.000. En caso de que el polímero no tenga una fracción significativa con M_w de 500.000, el índice de ramificación de la fracción se puede determinar preparando un polímero utilizando los mismos catalizadores en las condiciones que producen una cantidad adecuada de una fracción que tiene un M_w de 500.000. El índice de ramificación de cadena larga de esta fracción se determina y se atribuye a que el polímero carece de la fracción de 500.000. Un experto en la técnica sabe cómo incrementar las fracciones de elevado peso molecular en un procedimiento de polimerización. Un método de obtención de tales fracciones consiste en técnicas de GPC preparativa. Para el propósito de los índices de ramificación, los términos "sustancialmente igual" y "sustancialmente uniforme" significan que la diferencia entre los índices de ramificación de cadena larga promedio en peso es menor o igual a 0,22. En algunas realizaciones, la diferencia en los índices de ramificación de cadena larga es menor que o igual a 0,21, 0,20, 0,18, o 0,15. En otras realizaciones la diferencia es menor que o igual a 0,13, 0,12, 0,10, 0,05, o 0,02.

En algunas realizaciones, pueden ser deseables altos niveles de ramificación en el componente de HMW. Por lo tanto, en algunas realizaciones, el índice de ramificación promedio en peso g'_{LCB} para el componente de HMW es menor que 0,95, 0,93, o 0,90. En otras realizaciones el g'_{LCB} para el componente de HMW, es menor que 0,88, 0,85 o 0,83. En algunas realizaciones, el componente de LMW puede tener un alto grado de ramificación. El índice de ramificación promedio en peso g'_{LCB} para el componente de LMW es menor que 0,95, 0,93, o 0,90. En otras realizaciones el g'_{LCB} para el componente de HMW, es menor que 0,88, 0,85 o 0,83.

Otros dos métodos útiles para cuantificar o determinar la presencia de ramificaciones de cadena larga en polímeros de etileno, tales como interpolímeros de etileno/1-octeno, son la cromatografía de penetración en gel acoplada con un detector de dispersión de luz láser de ángulo bajo (GPC-LALLS) y GPC-FTIR como describen Rudin, A., *Modern Methods of Polymer Characterization*, John Wiley & Sons, Nueva York (1991) pág. 103-112 y Markel, E.J., et al., *Macromolecules*, 2000, 33, 8541-48 (2000).

Alternativamente, la cantidad de ramificación de cadena larga en el componente de LMW se puede determinar comparando el pico de LMW desconvolucionado con modelos de polimerización para catalizadores de sitio único. Estos modelos son referidos por Soares y Hamielec, *Macromol. Theory Simul.*, 5, pág. 547-572 (1996) y Costeux et al., aceptado en *Macromolecules* (2002). Después de la desconvolución, se calculan los pesos moleculares promedio en número y en peso del componente de LMW y a continuación se pueden determinar las LCB/1.000 carbonos mediante

$$LCB/1.000C = (7.000/M_n^L) ((M_w^L / M_n^L) - 2) \quad (VI)$$

Los promedios de los pesos moleculares se determinan a partir de GPC con un detector de dispersión de luz para contabilizar apropiadamente la ramificación de cadena larga y el comonomero. Puesto que todos los segmentos de polímero bajo el pico de bajo peso molecular se originan a partir del catalizador de bajo peso molecular, la distribución del comonomero será constante en todo el pico de bajo peso molecular. Por lo tanto, la presencia de comonomero no complica el análisis.

La cantidad de ramificación de cadena larga también se puede determinar ajustando la distribución de peso molecular pronosticada al pico de LMW desconvolucionado. La primera etapa de este enfoque consiste en determinar las probabilidades de ramificación y terminación basándose en los valores de entrada del peso molecular del componente de bajo peso molecular, M_w^L y LCB/1.000 carbonos. El pico determinado experimentalmente debido al componente de LWM se compara con una suma de la ecuación:

$$w(M) = \sum w(M, y) \quad (\text{VII})$$

a lo largo de un intervalo de contenidos de ramificación, y.

El ajuste del valor de M_n^L desplazará la distribución de peso molecular pronosticada de manera que su pico se produzca al mismo peso molecular que el pico de datos experimentales. Para los catalizadores de bajo peso molecular que incorporan ramificaciones de cadena larga, la anchura de la distribución de peso molecular pronosticada solamente coincidirá con la magnitud del pico experimental si la entrada LCB/1.000 carbonos es mayor que cero.

En algunas realizaciones, los polímeros que tienen resistencia en estado fundido relativamente alta tienen un grado de ramificación de cadena larga relativamente superior en el componente de elevado peso molecular. Por ejemplo, algunos polímeros tienen un componente de elevado peso molecular que tiene un promedio de más de 2 ramificaciones por cadena de polímero. Otras realizaciones pueden tener un promedio de más de 3, 4, o 5 ramificaciones por cadena en la fracción de elevado peso molecular. Otros polímeros más pueden tener un componente de elevado peso molecular con un promedio de más de 6, 8, o 10 ramificaciones. En algunas realizaciones, el número de ramificaciones en el componente de elevado peso molecular puede ser incluso superior.

La formación de ramificaciones de cadena larga depende de numerosos factores, incluyendo, pero no limitados a, la concentración de monómero (o comonómero), la temperatura del reactor, la presión, la concentración de polímero, y el catalizador o catalizadores utilizados. Generalmente, se puede obtener un mayor nivel de ramificación de cadena larga cuando una reacción de polimerización se hace funcionar a una temperatura más alta, a una concentración de comonómero más baja, a una concentración de polímero más alta, y utilizando catalizadores que pueden generar un porcentaje relativamente alto de grupos terminales de vinilo y tienen una capacidad de incorporación al comonómero relativamente alta (es decir, menor r_1). Por el contrario, se puede obtener un menor nivel de ramificación de cadena larga cuando una reacción de polimerización se hace funcionar a una temperatura más baja, a una concentración de comonómero más alta, a una concentración de polímero más baja, y utilizando catalizadores que pueden generar un porcentaje relativamente bajo de grupos terminales de vinilo y tienen una capacidad de incorporación al comonómero relativamente baja (es decir, mayor r_1).

La composición de polímero se puede preparar mediante una variedad de métodos. Los polímeros adaptados con propiedades deseables se pueden preparar controlando la distribución y la naturaleza de la ramificación de cadena larga entre los componentes de elevado peso molecular y los componentes de bajo peso molecular del polímero producido utilizando más de un catalizador en el procedimiento novedoso descrito en la presente memoria. Por ejemplo, un procedimiento adecuado comprende: (a) poner en contacto uno o más monómeros olefínicos en presencia de al menos un catalizador de elevado peso molecular (HMW) y al menos un catalizador de bajo peso molecular (LMW) en un sistema reactor de polimerización y (b) efectuar la polimerización de los uno o más monómeros olefínicos en el sistema del reactor de polimerización para obtener un polímero de olefina, en donde el catalizador de LMW tiene un R_v , definido como

$$R_v = \frac{[\text{vinilo}]}{[\text{vinilo}] + [\text{vinilideno}] + [\text{cis}] + [\text{trans}]} \quad (\text{VIII})$$

en donde [vinilo] es la concentración de grupos vinilo en el polímero de olefina producido por el catalizador de bajo peso molecular expresado en vinilos/1.000 átomos de carbono; [vinilideno], [cis] y [trans] son las concentraciones de grupos vinilideno, cis y trans en el polímero de olefina expresado en el número de los respectivos grupos por 1.000 átomos de carbono, de más de 0,12, y en donde el catalizador de HMW tiene una razón de reactividad, r_1 de 5 o menos. Preferiblemente, el catalizador de elevado peso molecular y el catalizador de bajo peso molecular tienen la capacidad de incorporar una cantidad sustancialmente similar de comonómeros.

El procedimiento descrito en la presente memoria se puede emplear para preparar cualquier polímero de olefina, incluyendo, pero no limitado a, copolímeros de etileno/propileno, etileno/1-buteno, etileno/1-hexeno, etileno/4-metil-1-penteno, etileno/estireno, etileno/propileno/estireno, y etileno/1-octeno, polipropileno isotáctico/1-buteno, polipropileno isotáctico/1-hexeno, polipropileno isotáctico/1-octeno, terpolímeros de etileno, propileno y un dieno no conjugado, es decir, terpolímeros EPDM, así como homopolímeros de etileno, propileno, butileno, estireno, etc.

Olefina como se emplea en la presente memoria se refiere a una familia de compuestos con una base hidrocarbonada insaturada con al menos un doble enlace carbono-carbono. Dependiendo de la selección de catalizadores, se puede utilizar cualquier olefina en las realizaciones de la invención. Preferiblemente, las olefinas adecuadas son compuestos alifáticos y aromáticos C_2 - C_{20} que contienen insaturación vinílica, así como compuestos cíclicos, tales como ciclobuteno, ciclopenteno, dicitopentadieno, y norborneno, incluyendo pero no limitados a, norborneno sustituido en la posición 5 y 6 con grupos hidrocarbilo C_1 - C_{20} o ciclohidrocarbilo. También se incluyen mezclas de tales olefinas así como mezclas de tales olefinas con compuestos diolefínicos C_4 - C_{40} .

Los ejemplos de monómeros de olefina incluyen, pero no se limitan a, etileno, propileno, isobutileno, 1-buteno, 1-

penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, y 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno, 1-eicoseno, 3-metil-1-buteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 4,6-dimetil-1-hepteno, 4-vinilciclohexeno, vinilciclohexano, norbornadieno, etiliden-norborneno, ciclopenteno, ciclohexeno, dicitropentadieno, cicloocteno, dienos C_4 - C_{40} , incluyendo pero no limitados a, 1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 1,4-hexadieno, 1,5-hexadieno, 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, otras α -olefinas C_4 - C_{40} , y similares. Aunque potencialmente se puede utilizar cualquier compuesto hidrocarbonado que contenga un grupo vinilo en las realizaciones de la invención, cuestiones prácticas tales como la disponibilidad de monómero, el coste, y la capacidad de eliminar convenientemente el monómero que no haya reaccionado del polímero resultante se pueden volver problemáticas a medida que el peso molecular del monómero se vuelve demasiado alto.

Los procedimientos novedosos descritos en la presente memoria son muy adecuados para la producción de polímeros de olefinas que comprenden monómeros de monovinilideno aromáticos incluyendo estireno, o-metilestireno, p-metilestireno, t-butilestireno, y similares. En particular, se pueden preparar ventajosamente interpolímeros que comprenden etileno y estireno siguiendo las enseñanzas de la presente memoria. Opcionalmente, se pueden preparar copolímeros que comprenden etileno, estireno y alfa olefina C_3 - C_{20} , opcionalmente que comprenden un dieno C_4 - C_{20} , que tiene propiedades mejoradas sobre las conocidas en la actualidad.

Los monómeros de dieno no conjugado adecuados pueden ser un dieno hidrocarbonado de cadena lineal, cadena ramificada o cíclica que tienen de 6 a 15 átomos de carbono. Los ejemplos de dienos no conjugados adecuados incluyen, pero no se limitan a, dienos acíclicos de cadena lineal, tales como 1,4-hexadieno, 1,6-octadieno, 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, dienos acíclicos de cadena ramificada, tales como 5-metil-1,4-hexadieno; 3,7-dimetil-1,6-octadieno; 3,7-dimetil-1,7-octadieno e isómeros mixtos de dihidromiriceno y dihidroocineno, dienos alicíclicos de cadena sencilla, tales como 1,3-ciclopentadieno; 1,4-ciclohexadieno; 1,5-ciclooctadieno y 1,5-ciclododecadieno, y dienos fusionados alicíclicos multi-anulares y anulares unidos por puentes, tales como tetrahidroindeno, metiltetrahidroindeno, dicitropentadieno, biciclo-(2,2,1)-hepta-2,5-dieno; alquénil-, alquiliden-, cicloalquénil- y cicloalquiliden-norbornenos, tales como 5-metilen-2-norborneno (MNB); 5-propenil-2-norborneno, 5-isopropiliden-2-norborneno, 5-(4-ciclopentenil)-2-norborneno, 5-ciclohexiliden-2-norborneno, 5-vinil-2-norborneno, y norbornadieno. De los dienos típicamente utilizados para preparar EPDM, los dienos particularmente preferidos son 1,4-hexadieno (HD), 5-etiliden-2-norborneno (ENB), 5-viniliden-2-norborneno (VNB), 5-metilen-2-norborneno (MNB), y dicitropentadieno (DCPD). Los dienos especialmente preferidos son 5-etiliden-2-norborneno (ENB) y 1,4-hexadieno (HD).

En el procedimiento, un catalizador de elevado peso molecular se define con respecto a un catalizador de bajo peso molecular. Un catalizador de elevado peso molecular se refiere a un catalizador que produce un polímero con un peso molecular medio ponderal elevado M_w^H a partir de los monómeros y cualquier comonómero de elección bajo un conjunto de condiciones de polimerización dado, mientras un catalizador de bajo peso molecular se refiere a un catalizador que produce un polímero con un peso molecular medio ponderal bajo M_w^L a partir de los mismos monómeros y comonómeros bajo sustancialmente las mismas condiciones de polimerización.

Por lo tanto, los términos "catalizador de bajo peso molecular" y "catalizador de elevado peso molecular" utilizados en la presente memoria no se refieren al peso molecular de un catalizador; más bien, se refieren a la capacidad de un catalizador para elaborar un polímero con un peso molecular bajo o elevado. Las diferencias en el peso molecular intrínseco en el polímero producidas por los catalizadores de peso molecular bajo y elevado seleccionados producen una "fraccionamiento polimérico" de la composición.

Por lo tanto, un catalizador de elevado peso molecular y un catalizador de bajo peso molecular se determinan mediante referencia mutua. No se sabe si un catalizador es un catalizador de elevado peso molecular o un catalizador de bajo peso molecular hasta después de seleccionar también otro catalizador. Por lo tanto, los términos "elevado peso molecular" y "bajo peso molecular" utilizados en la presente memoria cuando hacen referencia a un catalizador son términos meramente relativos y no abarcan ningún valor absoluto con respecto al peso molecular de un polímero. Después de seleccionar un par de catalizadores, se puede averiguar fácilmente cuál es el catalizador de elevado peso molecular mediante el siguiente procedimiento: 1) seleccionar al menos un monómero que pueda ser polimerizado por los catalizadores elegidos; 2) elaborar un polímero a partir de los monómeros seleccionados en un único reactor que contiene uno de los catalizadores seleccionados en las condiciones de polimerización pre-seleccionadas; 3) elaborar otro polímero a partir de los mismos monómeros en un único reactor que contiene el otro catalizador sustancialmente en las mismas condiciones de polimerización; y 4) medir el índice de fluidez I_2 para los respectivos interpolímeros. El catalizador que proporciona un I_2 más bajo es el catalizador de mayor peso molecular. Por el contrario, el catalizador que proporciona un I_2 más alto es el catalizador de menor peso molecular. Utilizando esta metodología, es posible clasificar una pluralidad de catalizadores basándose en el peso molecular de los polímeros que pueden producir sustancialmente en las mismas condiciones. Como tal, se pueden seleccionar tres, cuatro, cinco, seis, o más catalizadores de acuerdo con su capacidad de peso molecular y utilizar estos catalizadores simultáneamente en un único reactor de polimerización para producir polímeros con estructuras y propiedades adaptadas.

En algunas realizaciones, los catalizadores de elevado peso molecular y los catalizadores de bajo peso molecular se seleccionan de manera que tengan la capacidad de incorporar una cantidad sustancialmente similar de

comonómeros al polímero. En otras palabras, sustancialmente en las mismas condiciones de temperatura, presión, y contenido de monómero (incluyendo concentración de comonómero), cada catalizador incorpora sustancialmente el mismo porcentaje en moles de comonómeros al interpolímero resultante. Un modo de cuantificar "sustancialmente el mismo" o "sustancialmente similar" porcentaje en moles de comonómeros es el siguiente: cuando un primer catalizador incorpora menos de 5% en moles de comonómeros en un conjunto de condiciones de polimerización, un segundo catalizador incorpora el mismo porcentaje en moles de comonómeros dentro de 2% en moles. Por ejemplo, si el primer catalizador incorpora 4% en moles de 1-octeno en una copolimerización de etilen-1-octeno, en ese caso el segundo catalizador mostraría sustancialmente la misma incorporación de comonómero si este proporciona un interpolímero con 2,0% en moles a 6,0% en moles de octeno sustancialmente en las mismas condiciones de polimerización de temperatura, presión, concentración de comonómero, y tipo de comonómero. Para un catalizador con 5% en moles a 10% en moles de incorporación de comonómero, el intervalo para "sustancialmente la misma incorporación de comonómero" para un segundo catalizador está en 3% en moles de la incorporación de comonómero. Para un catalizador con 10% en moles a 20% en moles, el intervalo para "sustancialmente la misma incorporación de comonómero" estaría en 4% en moles. Para un catalizador que incorpora 20% en moles o más comonómeros, el intervalo para "sustancialmente la misma incorporación de comonómero" para otro catalizador estaría en 6% en moles.

Para el caso de un homopolímero olefínico, se considera que dos catalizadores tienen "sustancialmente la misma incorporación de comonómero" si los dos catalizadores, en condiciones de reacción equivalentes a las condiciones utilizadas para elaborar un homopolímero pero que difieren en que se utiliza 1-octeno como comonómero en una cantidad tal que uno de los catalizadores produce 1,0% en moles de polímero de octeno, el otro catalizador produce un copolímero de 1-octeno con el mismo % en moles de octeno dentro de 0,75% en moles. Para el caso especial de un homopolímero de 1-octeno, se utiliza 1-deceno como comonómero.

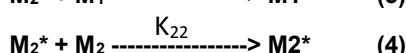
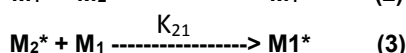
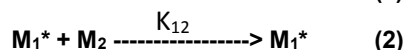
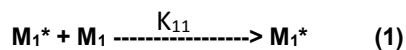
Preferiblemente, para todos los homopolímeros e interpolímeros de etileno descritos inmediatamente más arriba, al menos dos de los catalizadores utilizados en un único reactor tienen sustancialmente la misma incorporación de comonómero, y el procedimiento utilizado es un procedimiento en solución, fase de lechada o fase gaseosa. Más preferiblemente, para todos los homopolímeros e interpolímeros de etileno descritos inmediatamente más arriba, al menos dos de los catalizadores utilizados en un único reactor tienen sustancialmente la misma incorporación de comonómero, M_w^H / M_w^L está en el intervalo de 10 a 50, y el procedimiento utilizado es un procedimiento en solución continuo, especialmente un procedimiento en solución continuo en donde la concentración de polímero en el reactor en estado estacionario es al menos 15% en peso del contenido del reactor y la concentración de etileno es 3,5% o menos en peso del contenido del reactor. Aún más preferiblemente, el procedimiento utilizado es un procedimiento en solución continuo en donde la concentración de polímero en el reactor en estado estacionario es al menos 18% en peso del contenido del reactor y la concentración de etileno es 2,5% o menos en peso del contenido del reactor. Muy preferiblemente, para todos los homopolímeros e interpolímeros de etileno descritos inmediatamente más arriba, al menos dos de los catalizadores utilizados en un único reactor tienen sustancialmente la misma incorporación de comonómero, y el procedimiento utilizado es un procedimiento en solución continuo en donde la concentración de polímero en el reactor en estado estacionario es al menos 20% en peso del contenido del reactor y la concentración de etileno es 2,0% o menos en peso del contenido del reactor. Para todos los homopolímeros e interpolímeros de etileno descritos inmediatamente más arriba, preferiblemente los interpolímeros comprenden un interpolímero de etileno y al menos una olefina seleccionada del grupo que consiste en alfa-olefinas C₃-C₁₀, especialmente propileno, 1-buteno, 1-hexeno, y 1-octeno, y el índice de fluidez del interpolímero está preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 500, más preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 100.

La incorporación de comonómero se puede medir mediante muchos mecanismos que son conocidos en la técnica. Un mecanismo que se puede emplear es la espectroscopía RMN ¹³C, de la cual describe un ejemplo para la determinación del contenido de comonómero para copolímeros de etileno/alfa-olefina Randall en (Journal of Macromolecular Science, Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics, C29 (2 y 3), 201 - 317 (1989)). El procedimiento básico para determinar el contenido de comonómero de un interpolímero de olefina implica la obtención del espectro de RMN ¹³C en condiciones en las que la intensidad de los picos correspondientes a los diferentes carbonos de la muestra es directamente proporcional al número total de núcleos participantes en la muestra. Los métodos para asegurar esta proporcionalidad son conocidos en la técnica e implican la concesión de tiempo suficiente para la relajación después de un pulso, el uso de mecanismos de desacoplamiento regulado, agentes de relajación, y similares. La intensidad relativa de un pico o grupo de picos se obtiene en la práctica a partir de su integral generada por ordenador. Después de obtener el espectro e integrar los picos, se asignan aquellos picos asociados con el comonómero. La asignación se puede realizar mediante la referencia a espectros conocidos o bibliografía, o mediante síntesis y análisis de compuestos modelo, o mediante el uso de comonómero marcado isotópicamente. El % en moles de comonómero se puede determinar por la razón de las integrales correspondientes al número de moles de comonómero con respecto a las integrales correspondientes al número de moles de todos los monómeros del interpolímero, como describe Randall, por ejemplo.

Se sabe en la técnica que los catalizadores para la polimerización de olefinas pueden cambiar en cuanto a su capacidad para incorporar comonómeros en diferentes condiciones de reacción, especialmente a diferentes temperaturas del reactor. Por ejemplo, se sabe que la capacidad de la mayor parte de los catalizadores de un solo sitio y de metalloceno incorporan alfa olefinas superiores en una copolimerización de etileno/alfa olefina disminuye al aumentar la temperatura de polimerización. En otras palabras, la razón de reactividad r_1 generalmente aumenta al

aumentar la temperatura de polimerización.

Las razones de reactividad de los metallocenos en general se obtienen mediante métodos conocidos, por ejemplo, como se describe en "Linear Method for Determining Monomer Reactivity Ratios in Copolymerization", M. Fineman y S. D. Ross, J. Polymer Science 5, 259 (1950) o "Copolymerization", F. R. Mayo y C. Walling, Chem. Rev. 46, 191 (1950). Por ejemplo, para determinar las razones de reactividad el modelo de copolimerización más ampliamente utilizado se basa en las siguientes ecuaciones:



donde M_i se refiere a una molécula de monómero que se designa arbitrariamente "i" donde $i=1, 2$; y M_2^* se refiere a una cadena de polímero en crecimiento a la cual se ha anclado muy recientemente el monómero i.

Los valores k_{ij} son las constantes de velocidad para las reacciones indicadas. Por ejemplo, en la copolimerización de etileno/propileno, k_{11} representa la velocidad a la cual una unidad de etileno se inserta en una cadena de polímero en crecimiento en la que la unidad de monómero previamente insertada también era etileno. Las razones de reactividad siguen de la forma: $r_1=k_{11}/k_{12}$ y $r_2=k_{22}/k_{21}$ en donde k_{11} , k_{12} , k_{22} y k_{21} son las constantes de velocidad para la adición de etileno (1) o propileno (2) a un sitio de catalizador cuando el último monómero polimerizado es un etileno (k_{1x}) o un propileno (k_{2x}).

Debido a que el cambio en r_1 con la temperatura puede variar de catalizador a catalizador, se debe apreciar que el término "sustancialmente la misma incorporación de comonómero" se refiere a catalizadores que se comparan en las mismas o sustancialmente las mismas condiciones de polimerización, especialmente con respecto a la temperatura de polimerización. De ese modo, un par de catalizadores puede no poseer "sustancialmente la misma incorporación de comonómero" a una baja temperatura de polimerización, pero puede poseer "sustancialmente la misma incorporación de comonómero" a una temperatura más alta, y viceversa. Para los fines de esta invención, "sustancialmente la misma incorporación de comonómero" se refiere a catalizadores que se comparan a la misma o sustancialmente la misma temperatura de polimerización. Debido a que también se sabe que los diferentes cocatalizadores o activadores pueden tener un efecto sobre la cantidad de incorporación de comonómero en una copolimerización de olefina, se debe apreciar que "sustancialmente la misma incorporación de comonómero" se refiere a catalizadores que se comparan utilizando los mismos o sustancialmente los mismos cocatalizadores o activadores. Así, para los fines de esta invención, se debe llevar a cabo una prueba para determinar si dos o más catalizadores tienen "sustancialmente la misma incorporación de comonómero" o no con cada catalizador utilizando el mismo método de activación para cada catalizador, y la prueba se debe llevar a cabo a igual temperatura, presión, y contenido de monómero (incluyendo la concentración de comonómero) de polimerización que se utilizan en el procedimiento de la presente invención cuando los catalizadores individuales se utilizan juntos.

Cuando se seleccionan un catalizador de bajo peso molecular con r_1^L y un catalizador de elevado peso molecular con r_1^H , la razón r_1 , r_1^H/r_1^L , es otro modo de definir la cantidad de incorporación de comonómero por los catalizadores de bajo y elevado peso molecular. Para tener una incorporación de comonómero sustancialmente similar o la misma en algunas realizaciones de la invención, la razón, r_1^H/r_1^L , debe estar preferiblemente entre 0,2 y 5, más preferiblemente entre 0,25 y 4, y lo más preferiblemente entre 0,3 y 3,5. En algunas realizaciones, se obtiene una incorporación de comonómero sustancialmente similar o la misma cuando la razón, r_1^H/r_1^L , se acerca a aproximadamente 1 (es decir, de 0,9 a 1,1).

Aunque r_1 puede ser cualquier valor, debe ser preferiblemente 18 o menos. Por ejemplo, r_1 puede ser aproximadamente 15, 10, 5, o 1. Generalmente, un r_1 inferior indica una mayor capacidad de incorporación de comonómero para el catalizador. Por el contrario, un r_1 superior indica generalmente una menor capacidad de incorporación de comonómero para el catalizador (es decir, una mayor tendencia a elaborar un homopolímero). Por lo tanto, si se desea elaborar un copolímero con un fraccionamiento de densidad mínimo, será preferible utilizar al menos dos catalizadores con r_1 sustancialmente similares o idénticos, cada uno de los cuales es menor que 18. Por otra parte, cuando se desea elaborar una combinación de homopolímeros y copolímeros con un fraccionamiento de densidad significativo, será preferible emplear al menos dos catalizadores con r_1 sustancialmente diferentes, al menos uno de los cuales puede ser mayor que 18.

Como se ha descrito anteriormente, si bien se prefiere seleccionar un catalizador de elevado peso molecular y un catalizador de peso molecular inferior con una capacidad de incorporación de comonómero sustancialmente similar, se pueden utilizar en las realizaciones de la invención catalizadores con una capacidad de incorporación de comonómero diferente o sustancialmente distinta. Cuando dos catalizadores tienen una capacidad de incorporación de comonómero sustancialmente similar, el interpolímero producido tiene un fraccionamiento de densidad mínimo, es decir, mínimas variaciones de densidad de una cadena de polímero a otra. Por el contrario, cuando dos catalizadores tienen una capacidad de incorporación de comonómero diferente o sustancialmente distinta, el

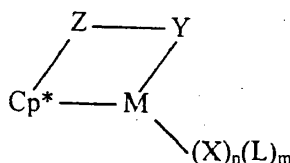
interpolímero producido por esos dos catalizadores tiene un fraccionamiento de densidad sustancial. Tal fraccionamiento de densidad tiene un impacto directo sobre las características físicas del interpolímero. Generalmente, para muchas aplicaciones es más deseable producir un interpolímero con un fraccionamiento de densidad mínimo.

5 Catalizadores:

En las realizaciones de la invención se puede utilizar cualquier catalizador que sea capaz de copolimerizar uno o más monómeros olefinicos para elaborar un interpolímero u homopolímero. Para ciertas realizaciones, se deben satisfacer preferiblemente criterios de selección adicionales, tales como capacidad de peso molecular y/o capacidad de incorporación de comonómero. Los catalizadores adecuados incluyen, pero no se limitan a, catalizadores de un solo sitio (tanto catalizadores de metalloceno como catalizadores de geometría restringida), catalizadores de múltiples sitios (catalizadores Ziegler-Natta), y variaciones de los mismos. Incluyen cualquier catalizador conocido y actualmente desconocido para la polimerización de olefinas. Se debe entender que el término "catalizador" como se emplea en la presente memoria hace referencia a un compuesto que contiene metal que se utiliza, junto con un cocatalizador activador, para formar un sistema catalizador. El catalizador, como se emplea en la presente memoria, es normalmente catalíticamente inactivo en ausencia de un cocatalizador u otra técnica activadora. No obstante, no todos los catalizadores adecuados son catalíticamente inactivos sin un cocatalizador y por lo tanto requieren activación.

Una clase adecuada de catalizadores son los catalizadores de geometría restringida descritos en las Patentes de Estados Unidos Núm. 5.064.802, Núm. 5.132.380, Núm. 5.703.187, Núm. 6.034.021, documento EP 0 468 651, documento EP 0 514 828, documento WO 93/19104, y documento WO 95/00526. Otra clase adecuada de catalizadores son los catalizadores de metalloceno descritos en las Patentes de Estados Unidos Núm. 5.044.438; Núm. 5.057.475; Núm. 5.096.867; y Núm. 5.324.800. Se observa que los catalizadores de geometría restringida se pueden considerar como catalizadores de metalloceno, y ambos son referidos algunas veces en la técnica como catalizadores de un solo sitio.

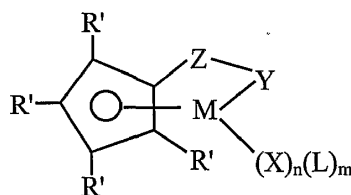
Por ejemplo, los catalizadores también se pueden seleccionar entre complejos de coordinación correspondientes a la fórmula:



Fórmula I

en donde: M es un metal del grupo 3, 4-10, o la serie de lantánidos de la tabla periódica de los elementos; Cp* es un grupo ciclopentadienilo o ciclopentadienilo sustituido unido en un modo de enlace η^5 a M; Z es un radical que comprende boro, o un miembro del grupo 14 de la tabla periódica de los elementos, y opcionalmente azufre u oxígeno, teniendo el radical hasta 40 átomos distintos de hidrógeno y opcionalmente Cp* y Z forman juntos un sistema anular fusionado; X es independientemente en cada caso un grupo ligando aniónico, teniendo dicho X hasta 30 átomos distintos de hidrógeno; n es 2 menos que la valencia de M cuando Y es iónico, o 1 menos que la valencia de M cuando Y es neutro; L es independientemente en cada caso un grupo ligando de base de Lewis neutro, teniendo dicho L hasta 30 átomos distintos de hidrógeno; m es 0,1, 2, 3, o 4; e y is un grupo ligando aniónico o neutro unido a Z y M que comprende nitrógeno, fósforo, oxígeno o azufre y que tiene hasta 40 átomos distintos de hidrógeno, opcionalmente Y y Z forman juntos un sistema anular fusionado.

Los catalizadores adecuados también se pueden seleccionar entre complejos de coordinación con metales correspondientes a la fórmula:



Fórmula II

en donde X en cada caso se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidruro, halo, alquilo, arilo, sililo, germilo, ariloxi, alcoxi, amida, siloxi, y combinaciones de los mismos que tienen hasta 20 átomos distintos de hidrógeno; L es independientemente en cada caso un ligando de base de Lewis neutro que tiene hasta 30 átomos distintos de hidrógeno; Y es -O-, -S-, -NR*, -PR*, o un ligando donador de dos electrones neutro seleccionado del

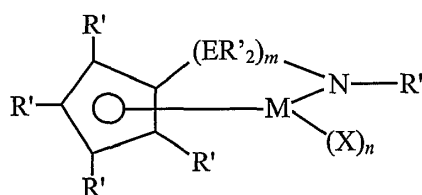
grupo que consiste en OR^* , SR^* , NR^*_2 , PR^*_2 ; M, n, y m se definen como antes; y Z^* es SiR^*_2 , CR^*_2 , $SiR^*_2SiR^*_2$, $CR^*_2CR^*_2$, $CR^*=CR^*$, $CR^*_2SiR^*_2$, o GeR^*_2 , Br^* , Br^*_2 ; en donde: R^* en cada caso se selecciona independientemente del grupo que consiste en grupos hidrógeno, alquilo, arilo, sililo, alquilo halogenado, arilo halogenado que tienen hasta 20 átomos distintos de hidrógeno, y mezclas de los mismos, o dos o más grupos R^* entre Y, Z, o tanto Y como Z forman un sistema anular fusionado.

Se debe observar que mientras la fórmula I y las siguientes fórmulas indican una estructura monomérica para los catalizadores, el complejo puede existir en forma de un dímero o un oligómero superior.

Adicionalmente preferiblemente, al menos uno de R' , Z, o R^* es un radical donador de electrones. De ese modo, lo más preferiblemente Y es un grupo que contiene nitrógeno o fósforo correspondiente a la fórmula $-N(R''')$ o

$--P(R''')$ --, en donde R''' es alquilo C_1-C_{10} o arilo; es decir, un grupo amido o fosforo.

Otros catalizadores se pueden seleccionar entre compuestos de amidosilano- o amidoalcanodiilo correspondientes a la fórmula:



Fórmula III

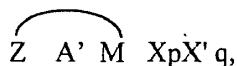
en donde: M es titanio, circonio o hafnio, unidos en un modo de enlace η^5 al grupo ciclopentadienilo; R' en cada caso se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, sililo, alquilo, arilo y combinaciones de los mismos que tienen hasta 10 átomos de carbono o silicio; E es silicio o carbono; X es independientemente en cada caso hidruro, halo, alquilo, arilo; ariloxi o alcoxi de hasta 10 carbonos; m es 1 o 2; y n es 1 o 2 dependiendo de la valencia de M.

Los ejemplos de los compuestos de coordinación de metales anteriores incluyen, pero no se limitan a, compuestos en los que R' del grupo amido es metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, (incluyendo isómeros), norbornilo, bencilo, fenilo, etc.; el grupo ciclopentadienilo es ciclopentadienilo, indenilo, tetrahidroindenilo, fluorenilo, octahidrofluorenilo, etc.; R' en los grupos ciclopentadienilo anteriores en cada caso es hidrógeno, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, (incluyendo isómeros), norbornilo, bencilo, fenilo, etc.; y X es cloro, bromo, yodo, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, (incluyendo isómeros), norbornilo, bencilo, fenilo, etc.

Los compuestos específicos incluyen, pero no se limitan a, (terc-butilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)-1,2-etanodiilcirconio dimetilo, (terc-butilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)-1,2-etanodiiltitanio dimetilo, dicloruro de (metilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)-1,2-etanodiilcirconio, dicloruro de (metilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)-1,2-etanodiiltitanio, (etilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)-metilentitanio dicloro, (terc-butilamido)difenil(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)-silanocirconio dibencilo, dicloruro de (bencilamido)dimetil-(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)silanotitanio, fenilfosfuro)dimetil(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)silanocirconio dibencilo, y similares.

Otra clase adecuada de catalizadores son los complejos de metales que contienen indenilo sustituido como se describe en las Patentes de Estados Unidos Núm. 5.965.756 y Núm. 6.015.868. Otros catalizadores se describen en las solicitudes en tramitación con la presente: Solicitud de Estados Unidos Núm. de Serie 09/230.185; y Núm. 09/715.380, y Solicitud Provisional de Estados Unidos Núm. de Serie 60/215.456; Núm. 60/170.175, y Núm. 60/393.862. Estos catalizadores tienden a tener una mayor capacidad de peso molecular.

Una clase de los catalizadores anteriores es el metálico que contiene indenilo en donde:



Fórmula IV

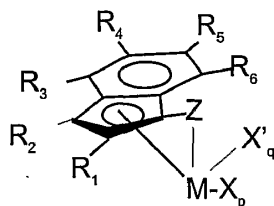
M es titanio, circonio o hafnio en un estado de oxidación formal +2, +3 o +4;

A' es un grupo indenilo sustituido sustituido en al menos la posición 2 o 3 con un grupo seleccionado entre hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido con flúor, hidrocarbilo sustituido con hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido con dialquilamino, sililo, germilo y mezclas de los mismos, conteniendo el grupo hasta 40 átomos distintos de hidrógeno, y estando A' adicionalmente unido covalentemente con M por medio de un grupo Z divalente; Z es el radical divalente unido tanto a A' como a M a través de enlaces σ , comprendiendo Z boro, o un miembro del Grupo 14 de la Tabla Periódica de los Elementos, y comprendiendo también nitrógeno, fósforo, azufre u oxígeno; X es un grupo

ligando aniónico o dianiónico que tiene hasta 60 átomos a excepción de la clase de ligandos que son grupos de ligandos unidos por π , deslocalizados, cíclicos; X' independientemente en cada caso es una base de Lewis neutra, que tiene hasta 20 átomos; p es 0, 1 o 2, y es dos menos que el estado de oxidación formal de M , con la condición de que cuando X es un grupo ligando dianiónico, p es 1; y q es 0, 1, o 2.

- 5 Los complejos anteriores pueden existir en forma de cristales aislados opcionalmente en forma pura o como una mezcla con otros complejos, en forma de un aducto solvatado, opcionalmente en un disolvente, especialmente un líquido orgánico, así como en forma de un dímero o derivado quelado del mismo, en donde el agente quelante es un material orgánico, preferiblemente una base de Lewis neutra, especialmente una trihidrocarbilamina, trihidrocarbilfosfina, o derivado halogenado de las mismas.

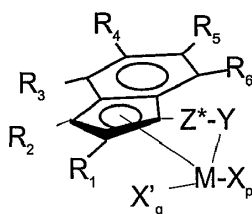
- 10 Los catalizadores preferidos con complejos correspondientes a la fórmula:



Fórmula V

- en donde R_1 y R_2 independientemente son grupo seleccionados entre hidrógeno, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido con perfluoro, sililo, germilo y mezclas de los mismos, conteniendo el grupo hasta 20 átomos distintos de hidrógeno, con la condición de que al menos uno de R_1 o R_2 no sea hidrógeno; R_3 , R_4 , R_5 , y R_6 independientemente son grupos seleccionados entre hidrógeno, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido con perfluoro, sililo, germilo y mezclas de los mismos, conteniendo el grupo hasta 20 átomos distintos de hidrógeno; M es titanio, circonio o hafnio; Z es un radical divalente que comprende boro, o un miembro del Grupo 14 de la Tabla Periódica de los Elementos, y que comprende también nitrógeno, fósforo, azufre u oxígeno, teniendo el radical hasta 60 átomos distintos de hidrógeno; p es 0, 1 o 2; q es cero o uno; con la condición de que: cuando p es 2, q es cero, M está en el estado de oxidación formal +4, y X es un ligando aniónico seleccionado del grupo que consiste en grupos haluro, hidrocarbilo, hidrocarbilo, di(hidrocarbilo)amido, di(hidrocarbilo)fosfuro, sulfuro de hidrocarbilo, y sililo, así como derivados sustituidos con halo, di(hidrocarbilo)amino, hidrocarbilo, y di(hidrocarbilo)fosfino de los mismos, teniendo el grupo X hasta 20 átomos distintos de hidrógeno, cuando p es 1, q es cero, M está en estado de oxidación formal +3, y X es un grupo ligando aniónico estabilizador seleccionado del grupo que consiste en alilo, 2-(N,N -dimetilaminometil)fenilo, y 2-(N,N -dimetil)-aminobencilo, o M está en estado de oxidación formal +4, y X es un derivado divalente de un dieno conjugado, M y X forman juntos un grupo metalociclopenteno, y cuando p es 0, q es 1, M está en estado de oxidación formal +2, y X' es un dieno conjugado o no conjugado, neutro, opcionalmente sustituido con uno o más grupos hidrocarbilo, teniendo X' hasta 40 átomos de carbono y formando un complejo π con M .

Los catalizadores preferidos con complejos correspondientes a la fórmula:



Fórmula VI

- 30 en donde: R_1 y R_2 son hidrógeno o alquilo C_1-C_6 , con la condición de que al menos uno de R_1 o R_2 no sea hidrógeno; R_3 , R_4 , R_5 , y R_6 independientemente son hidrógeno o alquilo C_1-C_6 ; M es titanio; Y es $-O-$, $-S-$, $-NR^*$, $-PR^*$; Z^* es SiR^*_2 , CR^*_2 , $SiR^*_2SiR^*_2$, $CR^*_2CR^*_2$, $CR^*=CR^*$, $CR^*_2SiR^*_2$, o GeR^*_2 ; R^* en cada caso es independientemente hidrógeno, o un miembro seleccionado entre hidrocarbilo, hidrocarbilo, sililo, alquilo halogenado, arilo halogenado; y combinaciones de los mismos, teniendo R^* hasta 20 átomos distintos de hidrógeno, y opcionalmente, dos grupos R^* de Z (cuando R^* no es hidrógeno), o un grupo R^* de Z y un grupo R^* de Y forman un sistema anular; p es 0, 1 o 2; q es cero o uno; con la condición de que: cuando p es 2, q es cero, M está en estado oxidación formal +4, y X es independientemente en cada caso metilo o bencilo, cuando p es 1, q es cero, M está en estado de oxidación formal +3, y X es 2-(N,N -dimetil)aminobencilo; o M está en estado de oxidación formal +4 y X es 1,4-butadienilo, y cuando p es 0, q es 1, M está en estado de oxidación formal +2, y X' es 1,4-difenil-1,3-butadieno o 1,3-pentadieno. El último dieno es ilustrativo de grupos dieno asimétricos que dan como resultado la

5

Complejos de 2,3-dimetilindenilo:

10

	(ciclododecilamido) etoximetil($\eta^{5-2,3}$ -dimetilindenil)silanotitanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno;
	(ciclododecilamido)etoximetil($\eta^{5-2,3}$ -dimetilindenil)silanotitanio (II) 1,3-pentadieno; (ciclododecilamido)etoximetil($\eta^{5-2,3}$ -dimetilindenil)silanotitanio (III) 2-(N,N-dimetilamino) bencilo; (ciclododecilamido)etoximetil($\eta^{5-2,3}$ -dimetilindenil)silanotitanio (IV) dimetilo; (ciclododecilamido)etoximetil($\eta^{5-2,3}$ -dimetilindenil)silanotitanio (IV) dibencilo;
5	(2,4,6-trimetilanilido)etoximetil($\eta^{5-2,3}$ -dimetilindenil)silanotitanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno; (2,4,6-trimetilanilido)etoximetil($\eta^{5-2,3}$ -dimetilindenil)silanotitanio (II) 1,3-pentadieno; (2,4,6-trimetilanilido)etoximetil($\eta^{5-2,3}$ -dimetilindenil)silanotitanio (III) 2-(N,N-dimetilamino)bencilo; (2,4,6-trimetilanilido)etoximetil($\eta^{5-2,3}$ -dimetilindenil)silanotitanio (IV) dimetilo; (2,4,6-trimetilanilido)etoximetil($\eta^{5-2,3}$ -dimetilindenil)silanotitanio (IV) dibencilo;
10	(1-adamantilamido)etoximetil($\eta^{5-2,3}$ -dimetilindenil)silanotitanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno; (1-adamantilamido)etoximetil($\eta^{5-2,3}$ -dimetilindenil)silanotitanio (II) 1,3-pentadieno; (1-adamantilamido)etoximetil($\eta^{5-2,3}$ -dimetilindenil)silanotitanio (III) 2-(N,N-dimetilamino)bencilo; (1-adamantilamido)etoximetil($\eta^{5-2,3}$ -dimetilindenil)silanotitanio (IV) dimetilo; (1-adamantilamido) etoximetil($\eta^{5-2,3}$ -dimetilindenil)silanotitanio (IV) dibencilo;

Complejos de 3-metilindenilo:

[illegible]

butilamido)etoximetil(η^5 -3-metilindenil)silanotitanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno; (n-butilamido)etoximetil(η^5 -3-metilindenil)silanotitanio (II) 1,3-pentadieno; (n-butilamido)etoximetil(η^5 -3-metilindenil)silanotitanio (III) 2-(N,N-dimetilamino)bencilo; (n-butilamido)etoximetil(η^5 -3-metilindenil)silanotitanio (IV) dimetilo; (n-butilamido)etoximetil(η^5 -3-metilindenil)silanotitanio (IV) dibencilo; (ciclododecilamido)etoximetil(η^5 -3-metilindenil)silanotitanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno; (ciclododecilamido)etoximetil(η^5 -3-metilindenil)silanotitanio (II) 1,3-pentadieno; (ciclododecilamido)etoximetil(η^5 -3-metilindenil)silanotitanio (III) 2-(N,N-dimetilamino)bencilo; (ciclododecilamido)etoximetil(η^5 -3-metilindenil)silanotitanio (IV) dimetilo; (ciclododecilamido)etoximetil(η^5 -3-metilindenil)silanotitanio (IV) dibencilo; (2,4,6-trimetilanilido)etoximetil(η^5 -3-metilindenil)silanotitanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno; (2,4,6-trimetilanilido)etoximetil(η^5 -3-metilindenil)silanotitanio (II) 1,3-pentadieno; (2,4,6-trimetilanilido)etoximetil(η^5 -3-metilindenil)silanotitanio (III) 2-(N,N-dimetilamino)bencilo; (2,4,6-trimetilanilido)etoximetil(η^5 -3-metilindenil)silanotitanio (IV) dimetilo; (2,4,6-trimetilanilido)etoximetil(η^5 -3-metilindenil)silanotitanio (IV) dibencilo; (1-adamantilamido)etoximetil(η^5 -3-metilindenil)silanotitanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno; (1-adamantilamido)etoximetil(η^5 -3-metilindenil)silanotitanio (II) 1,3-pentadieno; (1-adamantilamido)etoximetil(η^5 -3-metilindenil)silanotitanio (III) 2-(N,N-dimetilamino)bencilo; (1-adamantilamido)etoximetil(η^5 -3-metilindenil)silanotitanio (IV) dimetilo; (1-adamantilamido)etoximetil(η^5 -3-metilindenil)silanotitanio (IV) dibencilo;

Complejos de 2-metil-3-etilindenilo:

[illegible]

2,3,4,6,7-pentametilindenil)-silanotitanio (III) 2-(N,N-dimetilamino)bencilo; (n-butilamido)diisopropoxi(η^5 -2,3,4,6,7-pentametilindenil)silano-titanio (IV) dimetilo; (n-butilamido)diisopropoxi(η^5 -2,3,4,6,7-pentametilindenil)silano-titanio (IV) dibencilo; (ciclododecilamido)diisopropoxi(η^5 -2,3,4,6,7-pentametilindenil)-silanotitanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno; (ciclododecilamido)diisopropoxi(η^5 -2,3,4,6,7-pentametilindenil)silano-titanio (II) 1,3-pentadieno;

5 (ciclododecilamido)diisopropoxi(-2,3,4,6,7-penta metilindenil)silano-titanio (III) 2-(N,N-dimetilamino)bencilo; (ciclododecilamido) diisopropoxi(η^5 -2,3,4,6,7-pentametilindenil)silano-titanio (IV) dimetilo; (ciclododecilamido)diisopropoxi(η^5 -2,3,4,6,7-pentametilindenil)silano-titanio (IV) dibencilo; (2,4,6-trimetilanilido)diisopropoxi(η^5 -2,3,4,6,7-pentametilindenil)silano-titanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno; (2,4,6-trimetilanilido)diisopropoxi(η^5 -2,3,4,6,7-pentametilindenil)silano-titanio (II) 1,3-pentadieno; (2,4,6-trimetilanilido)diisopropoxi(η^5 -2,3,4,6,7-pentametilindenil)silano-titanio (III) 2-(N,N-dimetilamino)bencilo; (2,4,6-trimetilanilido) diisopropoxi(η^5 -2,3,4,6,7-pentametilindenil)silano-titanio (IV) dimetilo; (2,4,6-trimetilanilido)diisopropoxi(η^5 -2,3,4,6,7-pentametilindenil)silano-titanio (IV) dibencilo; (1-adamantilamido)diisopropoxi(η^5 -2,3,4,6,7-pentametilindenil)silano-titanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno; (1-adamantilamido)diisopropoxi(η^5 -2,3,4,6,7-pentametilindenil)silano-titanio (II) 1,3-pentadieno; (1-adamantilamido)diisopropoxi(η^5 -2,3,4,6,7-penta metilindenil)silano-titanio (III) 2-(N,N-dimetilamino)bencilo; (1-adamantilamido) diisopropoxi(η^5 -2,3,4,6,7-pentametilindenil)silano-titanio (IV) dimetilo; (1-adamantilamido)diisopropoxi(η^5 -2,3,4,6,7-pentametilindenil)silano-titanio (IV) dibencilo; (n-butilamido)dimetoxi(η^5 -2,3,4,6,7-pentametilindenil)silano-titanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno; (n-butilamido) dimetoxi(η^5 -2,3,4,6,7-pentametilindenil)silano-titanio (II) 1,3-pentadieno; (n-butilamido)dimetoxi(η^5 -2,3,4,6,7-pentametilindenil)silano-titanio (IV) dimetilo; (n-butilamido)dimetoxi(η^5 -2,3,4,6,7-pentametilindenil)silano-titanio (IV) dibencilo; (ciclododecilamido)dimetoxi(η^5 -2,3,4,6,7-pentametilindenil)silano-titanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno; (ciclododecilamido)dimetoxi(η^5 -2,3,4,6,7-pentametilindenil)silano-titanio (II) 1,3-pentadieno; (ciclododecilamido)dimetoxi(η^5 -2,3,4,6,7-pentametilindenil)silano-titanio (III) 2-(N,N-dimetilamino)bencilo; (ciclododecilamido)dimetoxi(η^5 -2,3,4,6,7-pentametilindenil)silano-titanio (IV) dimetilo; (ciclododecilamido)dimetoxi(η^5 -2,3,4,6,7-pentametilindenil)silano-titanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno; (2,4,6-trimetilanilido)dimetoxi(η^5 -2,3,4,6,7-pentametilindenil)silano-titanio (II) 1,3-pentadieno; (2,4,6-trimetilanilido)dimetoxi(η^5 -2,3,4,6,7-pentametilindenil)silano-titanio (III) 2-(N,N-dimetilamino)bencilo; (2,4,6-trimetilanilido)dimetoxi(η^5 -2,3,4,6,7-pentametilindenil)silano-titanio (IV) dimetilo; (2,4,6-trimetilanilido)dimetoxi(η^5 -2,3,4,6,7-pentametilindenil)silano-titanio (IV) dibencilo; (1-adamantilamido)dimetoxi(η^5 -2,3,4,6,7-pentametilindenil)silano-titanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno; (1-adamantilamido)dimetoxi(η^5 -2,3,4,6,7-pentametilindenil)silano-titanio (III) 2-(N,N-dimetilamino)bencilo; (1-adamantilamido)dimetoxi(η^5 -2,3,4,6,7-pentametilindenil)silano-titanio (IV) dimetilo; (1-adamantilamido)dimetoxi(η^5 -2,3,4,6,7-pentametilindenil)silano-titanio (IV) dibencilo; (n-butilamido)etoximetil(η^5 -2,3,4,6,7-pentametilindenil)silano-titanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno; (n-butilamido)etoximetil(η^5 -2,3,4,6,7-pentametilindenil)silano-titanio (II) 1,3-pentadieno; (n-butilamido)etoximetil(η^5 -2,3,4,6,7-pentametilindenil)silano-titanio (III) 2-(N,N-dimetilamino)bencilo; (n-butilamido)etoximetil(η^5 -2,3,4,6,7-pentametilindenil)silano-titanio (IV) dimetilo; (n-butilamido)etoximetil(η^5 -2,3,4,6,7-pentametilindenil)silano-titanio (IV) dibencilo; (ciclo dodecilamido)etoximetil(η^5 -2,3,4,6,7-pentametilindenil)silano-titanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno; (ciclododecilamido)etoximetil(η^5 -2,3,4,6,7-pentametilindenil)silano-titanio (II) 1,3-pentadieno; (ciclododecilamido)etoximetil(η^5 -2,3,4,6,7-pentametilindenil)silano-titanio (III) 2-(N,N-dimetilamino)bencilo; (ciclododecilamido)etoximetil(η^5 -2,3,4,6,7-pentametilindenil)silano-titanio (IV) dimetilo; (ciclododecilamido)etoximetil(η^5 -2,3,4,6,7-pentametilindenil)silano-titanio (IV) dibencilo; (2,4,6-trimetilanilido)etoximetil(η^5 -2,3,4,6,7-pentametilindenil)silano-titanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno; (2,4,6-trimetilanilido)etoximetil(η^5 -2,3,4,6,7-pentametilindenil)silano-titanio (II) 1,3-pentadieno; (2,4,6-trimetilanilido)etoximetil(η^5 -2,3,4,6,7-pentametilindenil)silano-titanio (III) 2-(N,N-dimetilamino)bencilo; (2,4,6-trimetilanilido)etoximetil(η^5 -2,3,4,6,7-pentametilindenil)silano-titanio (IV) dimetilo; (2,4,6-trimetilanilido)etoximetil(η^5 -2,3,4,6,7-pentametilindenil)silano-titanio (IV) dibencilo; (1-adamantilamido)etoximetil(η^5 -2,3,4,6,7-pentametilindenil)silano-titanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno; (1-adamantilamido)etoximetil(η^5 -2,3,4,6,7-pentametilindenil)silano-titanio (II) 1,3-pentadieno; (1-adamantilamido)etoximetil(η^5 -2,3,4,6,7-pentametilindenil)silano-titanio (III) 2-(N,N-dimetilamino)bencilo; (1-adamantilamido)etoximetil(η^5 -2,3,4,6,7-pentametilindenil)silano-titanio (IV) dimetilo; and (1-adamantilamido)etoximetil(η^5 -2,3,4,6,7-pentametilindenil)silano-titanio (IV) dibencilo.

Otros catalizadores, cocatalizadores, sistemas catalizadores, y técnicas de activación que se pueden utilizar en la práctica de la invención descrita en la presente memoria pueden incluir aquellos descritos en el documento WO 96/23010, publicado el 1 de Agosto de 1996 aquellos descritos en el documento WO 99/14250, publicado el 25 de marzo de 1999; aquellos descritos en el documento WO 98/41529, publicado el 24 de septiembre de 1998; aquellos descritos en el documento WO 97/42241, publicado el 13 de noviembre de 1997 aquellos descritos por Scollard, et al., en J. Am. Chem. Soc 1996, 118, 10008 - 10009, aquellos descritos en el documento EP 0 468 537 B1, publicado el 13 de noviembre de 1996; aquellos descritos en el documento WO 97/22635, publicado el 26 de Junio de 1997; aquellos descritos en el documento EP 0 949 278 A2, publicado el 13 de octubre de 1999; aquellos descritos en el documento EP 0 949 279 A2, publicado el 13 de octubre de 1999; aquellos descritos en el documento EP 1 063 244 A2, publicado el 27 de diciembre de 2000 aquellos descritos en la Patente de Estados Unidos 5.408.017; aquellos descritos en la Patente de Estados Unidos 5.767.208; aquellos descritos en la Patente de Estados Unidos 5.907.021; aquellos descritos en el documento WO 88/05792, publicado el 11 de agosto de 1988; aquellos descritos en el documento WO 88/05793, publicado el 11 de agosto de 1988; aquellos descritos en el documento WO 93/25590, publicado el 23 de diciembre de 1993; aquellos descritos en la Patente de Estados Unidos; 5.599.761

aquellos descritos en la Patente de Estados Unidos 5.218.071; aquellos descritos en el documento WO 90/07526, publicado el 12 de julio de 1990; aquellos descritos en la Patente de Estados Unidos 5.972.822; aquellos descritos en la Patente de Estados Unidos 6.074.977 aquellos descritos en la Patente de Estados Unidos 6.013.819 aquellos descritos en la Patente de Estados Unidos 5.296.433; aquellos descritos en la Patente de Estados Unidos 4.874.880; aquellos descritos en la Patente de Estados Unidos 5.198.401; aquellos descritos en la Patente de Estados Unidos 5.621.127; aquellos descritos en la Patente de Estados Unidos 5.703.257 aquellos descritos en Patente de Estados Unidos 5.728.855 aquellos descritos en Patente de Estados Unidos 5.731.253; aquellos descritos en la Patente de Estados Unidos 5.710.224; aquellos descritos en la Patente de Estados Unidos 5.883.204; aquellos descritos en la Patente de Estados Unidos 5.504.049 aquellos descritos en Patente de Estados Unidos 5.962.714; aquellos descritos en la Patente de Estados Unidos 5.965.677 aquellos descritos en Patente de Estados Unidos 5.427.991; aquellos descritos en el documento WO 93/21238, publicado el 28 de octubre de 1993 aquellos descritos en el documento WO 94/03506, publicado el 17 de febrero de 1994; aquellos descritos en el documento WO 93/21242, publicado el 28 de octubre de 1993; aquellos descritos en el documento WO 94/00500, publicado el 6 de enero de 1994; aquellos descritos en el documento WO 96/00244, publicado el 4 de enero de 1996; aquellos descritos en el documento WO 98/50392, publicado el 12 de noviembre de 1998; aquellos descritos por Wang, et al., en *Organometallics* 1998, 17, 3149-3151; aquellos descritos por Younkin, et al., en *Science* 2000, 287, 460-462, aquellos descritos por Chen y Marks, *Chem. Rev.* 2000, 100, 1391-1434; aquellos descritos por Alt y Koppl, en *Chem. Rev.* 2000, 100, 1205-1221; aquellos descritos por Resconi, et al., en *Chem. Rev.* 2000, 100, 1253-1345; aquellos descritos por Ittel, et al., en *Chem. Rev.* 2000, 100, 1169-1203, aquellos descritos por Coates, en *Chem. Rev.*, 2000, 100, 1223-1251; y aquellos descritos en el documento WO 96/13530, publicado el 9 de mayo de 1996. También son útiles aquellos catalizadores, cocatalizadores, y sistemas catalizadores descritos en el documento USSN 09/230.185, presentado el 15 de enero de 1999; Patente de Estados Unidos 5.965.756; documento US 6.150.297; el documento USSN 09/715.380, presentado el 17 de noviembre de 2000.

Los métodos para preparar los catalizadores mencionados anteriormente se describen, por ejemplo, en la Patente de Estados Unidos Núm. 6.015.868. En algunas realizaciones, se utilizan los siguientes catalizadores: 1) (N-1,1-dimetiletil)-1,1-(4-metilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1,3-dihidro-2H-isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2)-

N)-dimetiltitanio y 2) (N-1,1-dimetiletil)-1,1-(4-butilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1,3-dihidro-2H-isoindol-2-il)-1H-inden-1-il) silanaminato-(2)-N)-dimetiltitanio. Las estructuras químicas de algunos de estos catalizadores se ilustran en la Figura 1.

Cocatalizadores:

Los catalizadores descritos anteriormente se pueden volver catalíticamente activos mediante combinación con un cocatalizador activador o mediante el uso de una técnica activadora. Los cocatalizadores activadores adecuados para su uso en la presente memoria incluyen, pero no se limitan a, alumoxanos poliméricos u oligoméricos, especialmente metilalumoxano, metilalumoxano modificado con triisobutilaluminio, o isobutilalumoxano; ácidos de Lewis neutros, tales como compuestos del Grupo 13 sustituidos con hidrocarbilo C₁-C₃₀, especialmente compuestos de tri(hidrocarbilo)aluminio o tri(hidrocarbilo)boro y derivados halogenados (incluyendo perhalogenados) de los mismos, que tienen de 1 a 30 carbonos en cada grupo hidrocarbilo o hidrocarbilo halogenado, más especialmente compuestos de tri(aril)boro perfluorados y de tri(aril)aluminio perfluorados, mezclas de compuestos de aril(boro) sustituidos con flúor con compuestos de aluminio que contienen alquilo, especialmente mezclas de tris(pentafluorofenil)borano con trialkilaluminio o mezclas de tris(pentafluorofenil)borano con alquilalumoxanos, más especialmente mezclas de tris(pentafluorofenil)borano con metilalumoxano y mezclas de tris(pentafluorofenil)borano con metilalumoxano modificado con un porcentaje de grupos alquilo superiores (MMAO), y muy especialmente tris(pentafluorofenil)borano y tris(pentafluorofenil)aluminio; compuestos formadores de iones, no coordinantes, compatibles, no poliméricos (incluyendo el uso de tales compuestos en condiciones oxidantes), especialmente el uso de sales de amonio-, fosfonio-, oxonio-, carbonio-, sililio- o sulfonio- de aniones no coordinantes, compatibles, o sales de ferrocenio de aniones no coordinantes, compatibles; la electrolisis masiva y las combinaciones de los cocatalizadores activadores y las técnicas anteriores. Los cocatalizadores activadores y las técnicas activadoras anteriores se han ilustrado previamente con respecto a diferentes complejos de metales en las siguientes referencias: documentos EP-A-277.003, US-A-5.153.157, US-A-5.064.802, EP-A-468.651 (equivalente a U.S. Núm. de Serie 07/547.718), EP-A-520.732 (equivalente a U.S. Núm. de Serie 07/876.268), y EP-A-520.732 (equivalente a U.S. Núm. de Serie 07/884.966 presentada el 1 de mayo de 1992).

Las combinaciones de ácidos de Lewis neutros, especialmente la combinación de un compuesto de trialkil aluminio que tiene de 1 a 4 carbonos en cada grupo alquilo y un compuesto de tri(hidrocarbilo)boro halogenado que tiene de 1 a 20 carbonos en cada grupo hidrocarbilo, especialmente tris(pentafluorofenil)borano, combinaciones adicionales de tales mezclas de ácido de Lewis neutro con un alumoxano polimérico u oligomérico, y combinaciones de un único ácido de Lewis neutro, especialmente tris(pentafluorofenil)borano con un alumoxano polimérico u oligomérico son cocatalizadores activadores especialmente deseables. Se ha observado que la activación con catalizador más eficaz utilizando una combinación de tris(pentafluorofenil)borano/mezcla de alumoxano se produce a niveles reducidos de alumoxano. Las razones molares preferidas de complejo de metal del Grupo 4:tris(pentafluorofenil)borano:alumoxano son de 1:1:1 a 1:5:10, más preferiblemente de 1:1:1 a 1:3:5. Tal uso eficaz de niveles inferiores de alumoxano permite la producción de polímeros olefinicos con altas eficacias catalíticas utilizando menos cocatalizador de alumoxano costoso. Adicionalmente, se obtienen polímeros con niveles inferiores de

residuos de aluminio, y por lo tanto con mayor claridad.

Los compuestos formadores de iones adecuados útiles como cocatalizadores en algunas realizaciones de la invención comprenden un catión que es un ácido de Brønsted susceptible de donar un protón, y un anión no coordinante, compatible, A⁻. Como se emplea en la presente memoria, el término "no coordinante" significa un anión o sustancia que o bien no se coordina con el complejo precursor que contiene metal del Grupo 4 y el derivado catalítico obtenido del mismo, o bien que se coordina solo débilmente con tales complejos permaneciendo de ese modo suficientemente lábiles para ser desplazados por una base de Lewis neutra. Un anión no coordinante hace referencia específicamente a un anión que, cuando funciona como un anión de equilibrado de carga en un complejo de metal catiónico, no transfiere un sustituyente aniónico o fragmentos del mismo al catión formando de ese modo complejos neutros durante el tiempo que normalmente interferiría sustancialmente en el uso pretendido del complejo de metal catiónico como catalizador. Los "aniones compatibles" son aniones que no se degradan hasta la neutralidad cuando se descompone el complejo formado inicialmente y no interfieren en la posterior polimerización u otros usos deseados del complejo.

Los aniones preferidos son aquellos que contienen un único complejo de coordinación que comprende un metal portador de carga o núcleo metaloide cuyo anión es capaz de equilibrar la carga de la especie de catalizador activo (el catión metálico) que se puede formar cuando se combinan los dos componentes. También, el anión debe ser suficientemente lábil para ser desplazado por los compuestos olefínicos, diolefínicos y acetilénicamente insaturados u otras bases de Lewis neutras tales como éteres o nitrilos. Los metales adecuados incluyen, pero no se limitan a, aluminio, oro y platino. Los metaloides adecuados incluyen, pero no se limitan a, boro, fósforo, y silicio. Los compuestos que contienen aniones que comprenden complejos de coordinación que contienen un único metal o átomo metaloide son, por supuesto, conocidos en la técnica y muchos, concretamente los compuestos que contienen un único átomo de boro en la porción aniónica, se encuentran disponibles en el mercado.

Preferiblemente tales cocatalizadores pueden ser representados por la siguiente fórmula general:



en donde L* es una base de Lewis neutra; (L*-H)⁺ es un ácido de Brønsted; A^{d-} es un anión que tiene una carga d-, y d es un número entero de 1 a 3. Más preferiblemente A^{d-} corresponde a la fórmula: [M'Q_d]⁻, en donde M' es boro o aluminio en estado de oxidación formal +3; y Q independientemente en cada caso se selecciona entre los radicales hidruro, dialquilamido, haluro, hidrocarbilo, hidrocarbiloóxido, hidrocarbilo sustituido con halo, hidrocarbiloxi sustituido con halo, y sililhidrocarbilo sustituido con halo (incluyendo radicales hidrocarbilo perhalogenado, hidrocarbiloxi perhalogenado y sililhidrocarbilo perhalogenado), teniendo Q hasta 20 carbonos con la condición de que en no más de un caso Q es haluro. Los ejemplos de grupos Q hidrocarbiloóxido adecuados se describen en la Patente de Estados Unidos 5.296.433.

En una realización más preferida, d es uno, esto es, el contraión tiene una única carga negativa y es A⁻. Los cocatalizadores activadores que comprenden boro que son particularmente útiles en la preparación de catalizadores de esta invención pueden estar representados por la siguiente fórmula general:



en donde L* se define como antes; M' es boro o aluminio en un estado de oxidación formal de 3; y Q es un grupo hidrocarbilo, hidrocarbiloxi, hidrocarbilo fluorado, hidrocarbiloxi fluorado, o sililhidrocarbilo fluorado de hasta 20 átomos distintos de hidrógeno, con la condición de que en no más de una ocasión, Q es hidrocarbilo. Muy preferiblemente, Q en cada caso es un grupo arilo fluorado, especialmente un grupo pentafluorofenilo. Los cationes (L*-H)⁺ preferidos son N,N-dimetilanilinio, N,N-di(octadecil)anilinio, di(octadecil)metilamonio, metilbis(sebo hidrogenado)amonio, y tributilamonio.

Los ejemplos ilustrativos, pero no limitantes, de compuestos de boro que se pueden utilizar como cocatalizador activador son las sales de amonio trisustituidas tales como: tetrakis(pentafluorofenil)borato de trimetilamonio; tetrakis(pentafluorofenil) borato de trietilamonio; tetrakis(pentafluorofenil)borato de tripropilamonio; tetrakis(pentafluorofenil)borato de tri(n-butil)amonio; tetrakis(pentafluorofenil)borato de tri(sec-butil)amonio; tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio; n-butil-tris(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio; benciltris(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio; tetrakis(4-(t-butildimetilsilil)-2,3,5,6-tetrafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio; tetrakis(4-(triisopropilsilil)-2,3,5,6-tetrafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio; pentafluorofenoxitris(pentafluorofenil) borato de N,N-dimetilanilinio; tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dietilanilinio; tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetil-2,4,6-trimetilanilinio; tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de trietilamonio; tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de trietilamonio; tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de tripropilamonio; tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de dimetil(t-butil)amonio; tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio; tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de N,N-dietilanilinio; y tetrakis(2,3,4,6-pentafluorofenil)borato de N,N-dimetil-2,4,6-trimetilanilinio; sales de dialquilamonio tales como: tetrakis(pentafluorofenil)borato de di-(i-propil)amonio, y tetrakis(pentafluorofenil)borato de diciclohexilamonio; sales de fosfonio tri-sustituido tales como: tetrakis(pentafluorofenil)borato de trifenilfosfonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de tri(o-tolil)fosfonio, y

tetrakis(pentafluorofenil)borato de tri(2,6-dimetilfenil)fosfonio; sales de oxonio di-sustituido tales como: tetrakis(pentafluorofenil)borato de difeniloxonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de di(o-tolil)oxonio, y tetrakis(pentafluorofenil)borato de bis(2,6-dimetilfenil)oxonio. sales de sulfonio di-sustituido tales como: tetrakis(pentafluorofenil)borato de difenilsulfonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de di(o-tolil)sulfonio, y tetrakis(pentafluorofenil)borato de bis(2,6-dimetilfenil)sulfonio.

Otro cocatalizador activador, formador de iones adecuado comprende una sal de un agente oxidante catiónico y un anión compatible, no coordinante representado por la fórmula:



en donde: Ox^{e+} es un agente oxidante catiónico que tiene una carga de $e+$; e es un número entero entre 1 y 3; y A^{d-} y d se definen como antes.

Los ejemplos de agentes oxidantes catiónicos incluyen, pero no se limitan a, ferrocenio, ferrocenio sustituido con hidrocarbilo, Ag^+ , o Pb^{+2} . Las realizaciones preferidas de A^{d-} son aquellos aniones definidos previamente con respecto a los cocatalizadores activadores que contienen ácido de Brønsted, especialmente tetrakis(pentafluorofenil)borato.

Otro cocatalizador activador, formador de iones adecuado comprende un compuesto que es una sal de un ión carbenio y un anión compatible, no coordinante representado por la fórmula: $\text{C}^+ \text{A}^-$, en donde C^+ es un ión carbenio $\text{C}_1\text{-C}_{20}$; y A^- se define como antes. Un ión carbenio preferido es el catión tritilo, que es trifenilmetilio.

Un cocatalizador activador, formador de iones adecuado adicional comprende un compuesto que es una sal de un ión sililio y un anión compatible, no coordinante representado por la fórmula:



en donde: R es hidrocarbilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, y X' , q y A^- se definen como antes.

Los cocatalizadores activadores de sal de sililio preferidos incluyen, pero no se limitan a, tetrakis pentafluorofenilborato de trimetilsililio, tetrakis pentafluorofenilborato de trietilsililio y aductos sustituidos con éter de los mismos. Las sales de sililio se han descrito anteriormente de forma genérica en J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1993, 383-384, así como Lambert, J. B., et al., Organometallics, 1994, 13, 2430-2443. El uso de las sales de sililio anteriores como cocatalizadores activadores para catalizadores de polimerización por adición se describe en la Patente de Estados Unidos Núm. 5.625.087. Ciertos complejos de alcoholes, mercaptanos, silanoles, y oximas con tris(pentafluorofenil)borano también son activadores de catalizadores eficaces y se pueden utilizar en las realizaciones de la invención. Tales cocatalizadores se describen en la Patente de Estados Unidos Núm. 5.296.433.

El sistema catalizador se puede preparar como un catalizador homogéneo mediante adición de los componentes requisito a un disolvente en el cual se llevarán a cabo los procedimientos de polimerización en solución. El sistema catalizador también se puede preparar y emplear como un catalizador heterogéneo adsorbiendo los componentes requisito sobre un material de soporte del catalizador tal como gel de sílice, alúmina u otro material de soporte inorgánico adecuado. Cuando se prepara en forma heterogénea o soportada, se prefiere utilizar sílice como material de soporte. La forma heterogénea del sistema catalizador se puede emplear en una polimerización en fase de lechada. Como limitación práctica, la polimerización en fase de lechada tiene lugar en diluyentes líquidos en los que el producto polimérico es sustancialmente insoluble. Preferiblemente, el diluyente para la polimerización en fase de lechada consiste en uno o más hidrocarburos con menos de 5 átomos de carbono. Si se desea, se pueden utilizar hidrocarburos saturados tales como etano, propano o butano en su totalidad o en parte como diluyente. Del mismo modo, el monómero de α -olefina o una mezcla de diferentes monómeros de α -olefina se pueden utilizar en su totalidad o en parte como diluyente. Muy preferiblemente, la mayor parte del diluyente comprende al menos el monómero o los monómeros de α -olefina que se van a polimerizar.

En todo momento, los ingredientes individuales, así como los componentes del catalizador, deben protegerse del oxígeno y la humedad. Por lo tanto, los componentes del catalizador y los catalizadores se deben preparar y recuperar en una atmósfera libre de oxígeno y humedad. Preferiblemente, por lo tanto, las reacciones se realizan en presencia de un gas inerte, seco tal como, por ejemplo, nitrógeno o argón.

La cantidad de ramificaciones de cadena larga puede estar influenciada por la selección del catalizador así como por las características específicas de las condiciones del procedimiento utilizadas en el procedimiento novedoso descrito en la presente memoria. La cantidad de ramificaciones de cadena larga (en términos de LCB por 1000 átomos de carbono del polímero) generalmente aumenta con los niveles más altos de cadenas poliméricas terminadas en vinilo. Debido a que los diferentes catalizadores muestran niveles diferentes de terminaciones de vinilo con respecto a otras formas de terminación, se debe seleccionar preferiblemente un catalizador que tenga un mayor nivel de terminaciones de vinilo con el fin de incrementar la cantidad de ramificaciones de cadena larga. Preferiblemente, la razón, R_v , de cadenas terminadas en vinilo con respecto a la suma de todos los extremos de cadenas insaturadas inducidos térmicamente (por ejemplo, vinilo + vinilideno + cis + trans para un copolímero de etileno/alfa olefina) debe ser lo más alta posible. La razón R_v se define por la ecuación:

[vinilo]

$$R_v = \frac{[vinilo]}{[vinilo] + [vinilideno] + [cis] + [trans]}$$

[vinilo] + [vinilideno] + [cis] + [trans]

5 en donde [vinilo] es la concentración de grupos vinilo en el polímero aislado en vinilos/1.000 átomos de carbono; [vinilideno], [cis], y [trans] son las concentraciones de grupos vinilideno, cis y trans en el polímero aislado en cantidad/1.000 átomos de carbono, respectivamente. La determinación de extremos de cadena insaturada se puede lograr mediante métodos que son conocidos en la técnica, incluyendo preferiblemente espectroscopía RMN, concretamente espectroscopía RMN ¹³C, y lo más preferiblemente espectroscopía RMN H¹. Un ejemplo del uso de
10 espectroscopía RMN H¹ para cuantificar los extremos de cadena insaturada en copolímeros de etileno/alfa-olefina lo proporcionan Hasegawa, et al. (J. Poly. Sci., Parte A, Vol 38 (2000), páginas 4641 - 4648).

Con el fin de obtener un producto polimérico con niveles relativamente más altos de LCB, se deben elegir preferiblemente catalizadores que produzcan niveles elevados de cadenas terminadas en vinilo. Preferiblemente, la razón de grupos vinilo con respecto a la suma de todas las insaturaciones terminales, R_v, es relativamente elevada.
15 En algunas realizaciones, de 5 a 50 de las cadenas de polímero están terminadas en vinilo. Otros catalizadores adecuados pueden producir números mayores o menores de grupos vinilo.

En un aspecto de esta invención, para los homopolímeros de etileno producidos utilizando más de un catalizador en un único reactor, R_v es ≥ 0,14 para cada catalizador; preferiblemente, R_v es ≥ 0,17; más preferiblemente R_v es ≥ 0,19; lo más preferiblemente R_v es ≥ 0,21. Para interpolímeros de etileno que tienen una densidad ≥ 0,920 g/mL producidos utilizando más de un catalizador en un único reactor, R_v es ≥ 0,13 para cada catalizador; preferiblemente, R_v es ≥ 0,15, más preferiblemente R_v es ≥ 0,17, lo más preferiblemente R_v es ≥ 0,19. Para interpolímeros de etileno que tienen una densidad mayor que o igual a 0,900 g/mL pero menor que 0,920 g/mL producidos utilizando más de un catalizador en un único reactor, R_v es ≥ 0,12 para cada catalizador; preferiblemente, R_v es ≥ 0,14; más preferiblemente R_v es ≥ 0,16; lo más preferiblemente R_v es ≥ 0,18. Para interpolímeros de etileno que tienen una densidad mayor que o igual a 0,880 g/mL pero menor de 0,900 g/mL producidos utilizando más de un catalizador en un único reactor, R_v es ≥ 0,10 para cada catalizador; preferiblemente, R_v es ≥ 0,12; más preferiblemente R_v es ≥ 0,14; lo más preferiblemente R_v es ≥ 0,16. Para interpolímeros de etileno que tienen una densidad de menos de 0,880 g/mL producidos utilizando más de un catalizador en un único reactor, R_v es 0,08 para cada catalizador; preferiblemente, R_v es ≥ 0,10; más preferiblemente R_v es ≥ 0,12; lo más preferiblemente R_v es ≥ 0,16.
20 25

30 En algunas realizaciones de la invención, R_v para uno o ambos catalizadores es sustancialmente más alta. Algunos catalizadores tienen valores de R_v de aproximadamente 0,25, aproximadamente 0,30, aproximadamente 0,35 o aproximadamente 0,40. Otros catalizadores se caracterizan por una R_v igual a o mayor que 0,50, 0,60, o 0,75.

En algunas realizaciones, los pares de catalizadores se seleccionan para proporcionar cantidades sustancialmente iguales de ramificaciones de cadena larga en el componente de HMW y el componente de LMW. Así, la razón R_v^L/R_v^H puede ser mayor o menor de 1. Preferiblemente, la razón R_v^L / R_v^H oscila entre 0,5 y 2,0. En algunas realizaciones, la razón R_v^L / R_v^H es aproximadamente 0,60, 0,70, 0,80, o 0,90. En otras realizaciones la razón es aproximadamente 1,00, aproximadamente 1,20, aproximadamente 1,30, o aproximadamente 1,40. En otras realizaciones más, R_v^L / R_v^H es aproximadamente 1,5, aproximadamente 1,6, aproximadamente 1,7, aproximadamente 1,8, o aproximadamente 1,9. Los pares de catalizadores en los que el catalizador de bajo peso molecular tiene una valor de R_v que es mayor que la R_v del catalizador de elevado peso molecular pueden ser deseables para producir polímeros que tienen un aumento de ramificación en el componente de LMW de la composición de polímero.
35 40

Los pares de catalizador se pueden seleccionar aplicando los siguientes criterios. La generación de vinilo, la incorporación de comonomero, y la respuesta de peso molecular relativo se determinan para cada catalizador mediante análisis de acuerdo con el Procedimiento General para Determinar R_v e Incorporación de Comonomero, descrito a continuación. Para el catalizador de bajo peso molecular, es útil una R_v mayor que 0,2, 0,3, 0,4 o 0,5. El catalizador de elevado peso molecular se selecciona de acuerdo con dos criterios. Primero, el % en moles de incorporación de 1-octeno en las condiciones de prueba debe ser mayor que 2%, preferiblemente mayor que 2,5%. En algunas realizaciones, la incorporación de 1-octeno debe ser mayor que 3,0%, mayor que 4,0%, o mayor que 5,0%. La incorporación de ramificaciones de cadena larga es generalmente mejor para los catalizadores que pueden incorporar cantidades superiores de alfa olefinas. El segundo criterio se basa en el peso molecular del polímero producido por el catalizador de bajo peso molecular. El catalizador de elevado peso molecular debe producir un polímero con un M_w, determinado mediante el experimento descrito en el Ejemplo 20, más de dos veces mayor que el M_w del polímero producido por el catalizador de bajo peso molecular.
45 50

55 La razón molar del catalizador/cocatalizador empleados oscila preferiblemente entre 1:10.000 y 100:1, más preferiblemente entre 1:5.000 y 10:1, lo más preferiblemente entre 1:1.000 y 1:1. El alumoxano, cuando se utiliza como cocatalizador activador, se emplea generalmente en gran cantidad, generalmente al menos 100 veces la cantidad del complejo de metal sobre una base molar. El tris(pentafluorofenil)borano y el

tris(pentafluorofenil)aluminio, cuando se utilizan como cocatalizador activador se emplean preferiblemente a una razón molar con respecto al complejo de metal entre 0,5:1 y 10:1, más preferiblemente entre 1:1 y 6:1 lo más preferiblemente entre 1:1 y 5:1. El resto de los cocatalizadores activadores se emplean generalmente en una cantidad aproximadamente equimolar con el complejo de metal.

- 5 En general, la polimerización se puede completar en las condiciones conocidas en la técnica para las reacciones de polimerización de tipo Ziegler-Natta o Kaminsky-Sinn, esto es, temperaturas de -50 a 250°C, preferiblemente de 30 a 200°C y presiones desde la atmosférica a 10.000 atmósferas. Si se desea se puede utilizar la polimerización en suspensión, solución, fase de lechada, fase gaseosa, polvo en estado sólido u otras condiciones de procedimiento. Se puede emplear un soporte, especialmente sílice, alúmina, o un polímero (especialmente politetrafluoroetileno o una poliolefina), y deseablemente se emplea cuando los catalizadores se utilizan en un procedimiento de polimerización en fase gaseosa o en fase de lechada. Preferiblemente, el soporte es pasivado antes de la adición del catalizador. Los mecanismos de pasivación son conocidos en la técnica, e incluyen tratamiento del soporte con un agente de pasivación tal como trietilaluminio. El soporte se emplea preferiblemente en una cantidad para proporcionar una razón en peso de catalizador (basado en metal):soporte de 1:100.000 a 1:10, más preferiblemente de 1:50.000 a 1:20, y lo más preferiblemente de 1:10.000 a 1:30. En la mayoría de las reacciones de polimerización, la razón molar de catalizador:compuestos polimerizables empleada preferiblemente es de 10^{-12} :1 a 10^{-1} :1, más preferiblemente de 10^{-9} :1 a 10^{-5} :1.

- 20 Los disolventes adecuados para la polimerización son líquidos inertes. Los ejemplos incluyen, pero no se limitan a, hidrocarburos de cadena lineal y ramificada tales como isobutano, butano, pentano, hexano, heptano, octano, y mezclas de los mismos; disolventes hidrocarbonados alifáticos mixtos tales como queroseno e ISOPAR (disponible de Exxon Chemicals), hidrocarburos cíclicos y alicíclicos tales como ciclohexano, cicloheptano, metilciclohexano, metilcicloheptano, y mezclas de los mismos; hidrocarburos perfluorados tales como alcanos C_4 - C_{10} perfluorados, y similares, y compuestos aromáticos y aromáticos sustituidos con alquilo tales como benceno, tolueno, xileno, etilbenceno y similares. Los disolventes adecuados también incluyen, pero no se limitan a, olefinas líquidas que pueden actuar como monómeros o comonómeros incluidos etileno, propileno, butadieno, ciclopenteno, 1-hexeno, 1-hexano, 4-vinilciclohexeno, vinilciclohexano, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1,4-hexadieno, 1-octeno, 1-deceno, estireno, divinilbenceno, alilbenceno, viniltolueno (incluidos todos los isómeros solos o mezclados), y similares. También son adecuadas mezclas de los anteriores.

- 30 Los catalizadores se pueden utilizar combinados con al menos un catalizador de polimerización homogéneo o heterogéneo adicional en reactores separados conectados en serie o en paralelo para preparar combinaciones de polímeros que tienen propiedades deseables. Un ejemplo de tal procedimiento se describe en el documento WO 94/00500, equivalente a U.S. Número de Serie 07/904.770, así como U.S. Número de Serie 08/10958, presentada el 29 de enero de 1993.

- 35 Las condiciones de polimerización en solución utilizan un disolvente para los respectivos componentes de la reacción. Los disolventes preferidos incluyen, pero no se limitan a, aceites minerales y los diversos hidrocarburos que son líquidos a temperaturas y presiones de reacción. Los ejemplos ilustrativos de disolventes útiles incluyen, pero no se limitan a, alcanos tales como pentano, iso-pentano, hexano, heptano, octano y nonano, así como mezclas de alcanos incluyendo queroseno y Isopar E™, disponible de Exxon Chemicals Inc.; cicloalcanos tales como ciclopentano, ciclohexano, y metilciclohexano; e hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno, xilenos, etilbenceno y dietilbenceno.

- 40 La polimerización se puede llevar a cabo en forma de un procedimiento de polimerización discontinuo o continuo. Se prefiere un procedimiento continuo, en el que los catalizadores, el disolvente o el diluyente (si se empleara), y los comonómeros (o monómero) del evento se suministran continuamente a la zona de reacción y el producto polimérico se retira de allí continuamente. Las condiciones de polimerización para la fabricación de los interpolímeros de acuerdo con las realizaciones de la invención son generalmente aquellas útiles en el procedimiento de polimerización en solución, aunque la aplicación no se limite a las mismas. También se considera que los procedimientos de polimerización en fase gaseosa y en fase de lechada son útiles, siempre que se empleen los catalizadores y las propiedades de polimerización apropiadas.

- 50 En algunas realizaciones, la polimerización se lleva a cabo en un sistema de polimerización en solución continuo que comprenden dos reactores conectados en serie o en paralelo. Uno o ambos reactores contienen al menos dos catalizadores que tienen una capacidad de incorporación de comonómero sustancialmente similar pero diferente capacidad de peso molecular. En un reactor, se forma un producto de peso molecular relativamente elevado (M_w de 100.000 a más de 1.000.000, más preferiblemente 200.000 a 1.000.000) mientras que en el segundo reactor se forma un producto de peso molecular relativamente bajo (M_w 2.000 a 300.000). El producto final es una mezcla de los efluentes del reactor que se combinan antes de la desvolatilización para proporcionar una mezcla uniforme de los dos productos poliméricos. Tal procedimiento de reactor doble/catalizador doble permite la preparación de productos con propiedades adaptadas. En una realización, los reactores se conectan en serie, esto es, el efluente del primer reactor se carga en el segundo reactor y se añaden monómero de nueva aportación, disolvente e hidrógeno al segundo reactor. Las condiciones del reactor se ajustan de manera que la razón en peso de polímero producido en el primer reactor con respecto a la producida en el segundo reactor es de 20:80 a 80:20. Además, la temperatura del segundo reactor se controla para producir el producto de peso molecular más bajo. En una realización, el segundo

reactor en un procedimiento de polimerización en serie contiene un catalizador de Ziegler-Natta o catalizador de cromo heterogéneos conocidos en la técnica. Los ejemplos de catalizadores de Ziegler-Natta incluyen, pero no se limitan a, catalizadores basados en titanio soportador sobre MgCl_2 , y adicionalmente comprenden compuestos de aluminio que contienen al menos un enlace aluminio-alquilo. Los catalizadores de Ziegler-Natta adecuados y su preparación incluyen, pero no se limitan a, aquellos descritos en la Patente de Estados Unidos 4.612.300, US 4.330.646, y US 5.869.575.

En algunas realizaciones, se añade etileno al recipiente de reacción en una cantidad para mantener una presión diferencial en exceso de la presión de vapor combinada de los monómeros de α -olefina y dieno. El contenido de etileno del polímero se determina mediante la razón de la presión diferencial de etileno con respecto a la presión total del reactor. Generalmente el procedimiento de polimerización se lleva a cabo con una presión de etileno de 70 a 7000 kPa (10 a 1000 psi), lo más preferiblemente de 30 a 600 kPa (40 a 800 psi). La polimerización se lleva a cabo generalmente a una temperatura de 25 a 250°C, preferiblemente de 75 a 200°C, y lo más preferiblemente mayor que 95 a 200°C.

Los componentes co-catalizadores y captadores opcionales en el nuevo procedimiento se pueden mezclar independientemente con cada componente catalizador antes de que los componentes catalizadores se introduzcan en el reactor, o se pueden alimentar cada uno independientemente al reactor utilizando corrientes separadas, lo que da como resultado la activación "en el reactor". Los componentes captadores son conocidos en la técnica e incluyen, pero no se limitan a, compuestos de alquil aluminio, incluyendo alumoxanos. Los ejemplos de captadores incluyen, pero no se limitan a, trimetilaluminio, trietilaluminio, triisobutilaluminio, trioctilaluminio, metilalumoxano (MAO), y otros alumoxanos que incluyen pero no se limitan a, MMAO-3A, MMAO-7, PMAO-IP (todos asequibles de Akzo Nobel).

Para los procedimientos novedosos descritos en la presente memoria, las propiedades del polímero se pueden adaptar mediante el ajuste de las condiciones del procedimiento. Las condiciones del procedimiento se refieren generalmente a la temperatura, presión, contenido de monómero (incluyendo la concentración de comonómero), concentración de catalizador, concentración de cocatalizador, concentración de activador, etc., que influyen en el peso molecular o la ramificación del polímero producido. En general, para los polímeros basados en etileno, la cantidad de ramificación de cadena larga aumenta con la disminución de la concentración de etileno. De este modo, particularmente en la polimerización en solución, la cantidad de ramificación de cadena larga se puede controlar ajustando la concentración de etileno, la temperatura del reactor, y la concentración de polímero. En general, las temperaturas del reactor más altas conducen a un mayor nivel de moléculas de polímero que tienen grupos terminales insaturados. La ramificación de cadena larga se puede incrementar seleccionando los catalizadores que generan un porcentaje relativamente grande de grupos terminales de vinilo, seleccionando catalizadores que tienen una capacidad de incorporación de comonómero relativamente alta (es decir, bajo r_1), operando a una temperatura del reactor relativamente elevada a baja concentración de etileno y comonómero, y elevada concentración de polímero. Por medio de la selección apropiada de las condiciones del procedimiento, incluyendo la selección del catalizador, se pueden producir polímeros con propiedades adaptadas. Para un procedimiento de polimerización en solución, especialmente una polimerización en solución continua, los intervalos preferidos de concentración de etileno en un estado estacionario son de 0,25 por ciento en peso del contenido total del reactor con respecto a 5 por ciento en peso del contenido total del reactor, y el intervalo preferido de la concentración de polímero es de 10% del contenido del reactor en peso a 45% del contenido del reactor o superior.

Aplicaciones:

Los polímeros elaborados de acuerdo con las realizaciones de la invención tienen muchas aplicaciones útiles. Por ejemplo, los artículos fabricados elaborados a partir de los polímeros se pueden preparar utilizando todas las técnicas de procesamiento de poliolefinas convencionales. Los artículos útiles incluyen películas (p. ej., recubiertas mediante moldeo, soplado y extrusión), incluyendo películas de múltiples capas, fibras (p. ej., fibras cortadas) que incluyen el uso de un interpolímero descrito en la presente memoria como al menos un componente que comprende al menos una porción de la superficie de la fibra, fibras termosoldadas o fibras obtenidas por pulverización de polímero fundido (utilizando, p. ej., sistemas como los descritos en la Patente de Estados Unidos Núm. 4.430.563, la Patente de Estados Unidos Núm. 4.663.220, la Patente de Estados Unidos Núm. 4.668.566, o la Patente de Estados Unidos Núm. 4.322.027), y fibras hilo de gel (p. ej., el sistema descrito en la Patente de Estados Unidos Núm. 4.413.110), telas tanto tejidas como no tejidas (p. ej., telas de tejido hidroentrelazado descritas en la Patente de Estados Unidos Núm. 3.485.706 o estructuras elaboradas a partir de tales fibras (incluyendo, p. ej., combinaciones de estas fibras con otras fibras, p. ej., PET o algodón) y artículos moldeados (p. ej., elaborados utilizando un procedimiento de moldeo por inyección, un procedimiento de moldeo por soplado o un procedimiento de moldeo rotativo). Las películas de una sola capa o de múltiples capas se pueden elaborar de acuerdo con las estructuras y los métodos de fabricación de película descritos en la Patente de Estados Unidos Núm. 5.685.128. Los polímeros descritos en la presente memoria también son útiles para operaciones de recubrimiento de alambres y cables, así como en la extrusión de láminas para operaciones de formación a vacío.

Las aplicaciones específicas en donde se pueden utilizar los polímeros de la invención descritos en la presente memoria incluyen, pero no se limitan a, películas para invernaderos, películas retráctiles, películas retráctiles transparentes, películas de laminación, recubrimientos de extrusión, forros, forros transparentes, película retractilada, películas agrícolas, espuma de alta resistencia, espuma blanda, espuma rígida, espuma entrecruzada,

espuma de alta resistencia para aplicaciones de almohadillado o amortiguación, espuma para aislamiento de sonido, frascos moldeados por soplado, encamisado de alambres y cables, incluyendo encamisado de cables de medio y alto voltaje, aislamiento de alambres y cables, especialmente aislamiento de cables de medio y alto voltaje, camisas para cables de telecomunicaciones, camisas para fibra óptica, tubos, y envases de comida congelada. Algunos de estos usos se describen en la Patente de Estados Unidos Núm. 6.325.956. Adicionalmente, los polímeros descritos en la presente memoria pueden reemplazar uno o más de los utilizados en las composiciones y estructuras descritas en la Patente de Estados Unidos Núm. 6.270.856, la Patente de Estados Unidos Núm. 5.674.613, la Patente de Estados Unidos Núm. 5.462.807, la Patente de Estados Unidos Núm. 5.246.783, y la Patente de Estados Unidos Núm. 4.508.771. El experto apreciará otros usos para los polímeros y composiciones novedosos descritos en la presente memoria.

También se preparan adecuadamente composiciones útiles que comprenden los polímeros de acuerdo con las realizaciones de la invención y al menos otro polímero natural o sintético. Otros polímeros preferidos incluyen, pero no se limitan a, termoplásticos, tales como copolímeros en bloque de estireno-butadieno, poliestireno (incluyendo poliestireno de alto impacto), copolímeros de etileno-alcohol vinílico, copolímeros de etileno-acetato de vinilo, copolímeros de etileno-ácido acrílico, otros copolímeros olefinicos (especialmente copolímeros de polietileno) y homopolímeros (p. ej., aquellos elaborados utilizando catalizadores heterogéneos convencionales). Los ejemplos incluyen polímeros elaborados mediante el procedimiento de la Patente de Estados Unidos Núm. 4.076.698 otros polímeros lineales o sustancialmente lineales como los descritos en la Patente de Estados Unidos Núm. 5.272.236, y mezclas de los mismos. Otros polímeros sustancialmente lineales y HDPE y/o LDPE convencionales también se pueden utilizar en las composiciones termoplásticas.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar diversas realizaciones de la invención. No se pretende que limiten la invención que se describe y reivindica de otro modo en la presente memoria. Todos los valores numéricos son aproximados. Cuando se proporciona un intervalo numérico, se debe entender que las realizaciones fuera del intervalo todavía están fuera del alcance de la invención a menos que se indique de otro modo. En los siguientes ejemplos, los diversos polímeros se caracterizaron por medio de numerosos métodos. También se obtuvieron los datos de funcionamiento de estos polímeros. La mayor parte de los métodos o pruebas se llevaron a cabo de acuerdo con una norma ASTM, cuando proceda, o procedimientos conocidos.

A menos que se indique de otro modo, se van a emplear los siguientes procedimientos de prueba:

La densidad se mide de acuerdo con ASTM D-792. Las muestras se recuecen en condiciones ambiente durante 24 horas antes de tomar la medición.

El peso molecular de los polímeros de poliolefina se indica convenientemente utilizando una medición del índice de fluidez de acuerdo con ASTM D-1238, Condición 190°C/2,16 kg (conocida anteriormente como "Condición E" y también conocida como I_2). El índice de fluidez es inversamente proporcional al peso molecular del polímero. De ese modo, cuanto mayor es el peso molecular, menor es el índice de fluidez, aunque la relación no es lineal. El índice de fluidez I_2 global de la composición novedosa se encuentra en el intervalo de 0,01 a 1.000 g/10 minutos. Otras mediciones útiles en la caracterización del peso molecular de las composiciones de interpolímero de etileno implican determinaciones del índice de fluidez con pesos más elevados, tales como, como ejemplo típico, ASTM D-1238, Condición 190°C/10 kg (conocida anteriormente como "Condición N" y también conocida como I_{10}). La razón de una determinación del índice de fluidez de peso más elevado con respecto a una determinación de peso más bajo se conoce como razón de flujo en estado fundido, y para el I_{10} medido y los valores de índice de fluidez I_2 , la razón de flujo en estado fundido se denomina convenientemente I_{10}/I_2 .

Los datos de Cromatografía de Penetración en Gel (GPC) se generaron utilizando Waters 150C/ALC, un Modelo de Polymer Laboratories PL-210 o un Modelo de Polymer Laboratories PL-220. La columna y los compartimentos del carrusel se hicieron funcionar a 140°C. Las columnas utilizadas fueron 3 Columnas Mixtas B de Polymer Laboratories de 10 μ m (micras). Las muestras se prepararon a una concentración de 0,1 gramos de polímero en 50 mililitros de 1,2,4 triclorobenceno. El 1,2,4 triclorobenceno utilizado para preparar las muestras contenía 200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT). Las muestras se prepararon agitando ligeramente durante 2 horas a 160°C. El volumen de inyección utilizado fue de 100 microlitros y la velocidad de flujo fue de 1,0 mililitros/minuto. El calibrado del conjunto de columnas de GPC se realizó con patrones de poliestireno de distribución de peso molecular estrecha adquiridos de Polymer Laboratories. Estos pesos moleculares de picos patrón de poliestireno se convirtieron en pesos moleculares de polietileno utilizando la siguiente ecuación (como describen Williams y Ward, en J. Polym. Sci., Polym. Let., 6, 621 (1968):

$$M_{\text{polietileno}} = A \times (M_{\text{poliestireno}})^B$$

donde M es el peso molecular, A tiene un valor de 0,4316 y B es igual a 1,0. Los cálculos de peso molecular se realizaron con el soporte lógico Viscotek TriSEC.

Los datos de la GPC se desconvolucionaron a continuación para proporcionar el ajuste más probable para los dos componentes de peso molecular. Existen numerosos algoritmos de desconvolución asequibles tanto comercialmente

como en la bibliografía. Estos pueden conducir a diferentes respuestas dependiendo de las suposiciones utilizadas. El algoritmo resumido aquí se optimiza para el problema de desconvolución de las dos distribuciones de peso molecular más probables (más un término de error ajustables). Con el fin de permitir las variaciones en las distribuciones subyacentes debidas a la incorporación de macrómeros y pequeñas fluctuaciones en las condiciones del reactor (es decir, temperatura, concentración) se modificaron las funciones de base para incorporar un término de distribución normal. Este término permite que la función de base para cada componente sea "repartida" en grados variables a lo largo del eje de peso molecular. La ventaja es que en el límite (LCB bajo, concentración perfecta y control de temperatura) la función de base se convertirá en una distribución de Flory simple, muy probable.

Se obtienen tres componentes (j=1,2,3) siendo el tercer componente (j=3) un término de error ajustable. Los datos de GPC deben ser normalizados y transformados apropiadamente en fracción de peso frente a $\log_{10}$ de vectores de peso molecular. En otras palabras, cada curva potencial para la desconvolución debe consistir en la altura del vector, h_i , donde las alturas se refieren a intervalos conocidos de $\log_{10}$ de peso molecular, las h_i han sido transformadas apropiadamente a partir del dominio del volumen de elución al dominio del $\log_{10}$ del peso molecular, y las h_i son normalizadas. Adicionalmente, estos datos deben estar disponibles para la aplicación EXCEL.

Se plantean diversos supuestos en la desconvolución. Cada componente, j, consiste en una distribución de Flory, muy probable, que se ha desconvolucionado con una función de extensión normal o Gaussiana utilizando un parámetro, σ_j . Las tres funciones de base resultantes se utilizan en una rutina de minimización Chi-cuadrado, X^2 , para localizar los parámetros que mejor ajustan los n puntos en h_i , el vector de datos de GPC.

$$X^2(\mu_j, \sigma_j, w_j) = \sum_{i=1}^n \left[\sum_{j=1}^3 \cdot \sum_{k=1}^{20} w_j \cdot M_i^2 \cdot \lambda_{j,k}^2 \cdot \text{CumND}_{j,k} \cdot e^{-\lambda_{j,k} \cdot M_i} \cdot \Delta \log_{10} M - h_i \right]^2$$

$$\lambda_{j,k} = 10^{\mu_j + \frac{k-10}{3} \cdot \sigma_j}$$

La variable, $\text{CumND}_{j,k}$, se calcula utilizando la función de EXCEL* "NORMDIST (x, media, desviación_típica, acumulativa)" con el siguiente conjunto de parámetros:

$$x = \mu_j + (k-10) \cdot \sigma_j / 3$$

$$\text{media} = \mu_j$$

$$\text{desv típica} = \sigma_j$$

$$\text{acumulativa} = \text{TRUE}$$

La Tabla I siguiente resume estas variables y sus definiciones.

El uso de la aplicación de soporte lógico Microsoft® EXCEL, Solver, es adecuado para esta tarea. Se añaden restricciones a Solver que aseguren una minimización apropiada.

Tabla I: Definiciones de Variables

Nombre de la Variable	Definición
$\lambda_{j,k}$	Recíproco del peso molecular promedio en número de la distribución más probable (Flory) para el componente j, rebanada de distribución normal k
σ_j	Sigma (raíz cuadrada de la varianza) para una función de extensión normal (Gaussiana) para el componente j.
W_j	Fracción de peso del componente j
K	Término de normalización (1,0 / $\log_e 10$)
M_i	Peso molecular en la rebanada de volumen de elución i
h_i	Altura de gráfico de $\log_{10}$ (peso molecular) en la rebanada i
n	Número de fracciones en el gráfico de Log de peso molecular

Nombre de la Variable	Definición
i	Índice de la rebanada de Log de peso molecular (1 a n)
j	Índice de componente (1 a 3)
1. k	Índice de la rebanada de distribución normal
$\Delta\log_{10}M$	Diferencia promedio entre $\log_{10}M_i$ y $\log_{10}M_{i-1}$ en el gráfico de altura vs. $\log_{10}M$

Los 8 parámetros que se obtienen de la minimización Chi-cuadrado son μ_1 , μ_2 , μ_3 , σ_1 , σ_2 , σ_3 , w_1 , y w_2 . El término w_3 se obtiene con posterioridad a partir de w_1 y w_2 ya que la suma de los 3 componentes debe ser igual a 1. La Tabla II es un resumen de las restricciones de Solver utilizadas en el programa EXCEL.

5

Tabla II: Resumen de restricciones

Descripción	Restricción
Máximo de fracción 1	$w_1 < 0,95$ (Ajustable por el usuario)
Límite inferior de la función de extensión	$\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3 > 0,001$ (debe ser positivo)
Límite superior de la función de extensión	$\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3 < 0,2$ (Ajustable por el usuario)
Fracciones normalizadas	$w_1 + w_2 + w_3 = 1,0$

10

Otras restricciones que se deben entender incluyen la limitación de que solamente se permiten $\mu_j > 0$, aunque si se inicia Solver apropiadamente, no es necesario introducir esta restricción, ya que la rutina de Solver no moverá ninguno de los μ_j a valores menores de 0,005. Asimismo, también se entiende que los w_j deben ser positivos. Esta restricción se puede manipular fuera de Solver. Si se entiende que w_j surgen de la selección de dos puntos a lo largo del intervalo $0,0 < P_1 < P_2 < 1,0$; por medio de lo cual $w_1 = P_1$, $w_2 = P_2 - P_1$ y $w_3 = 1,0 - P_2$; en ese caso las restricciones de P_1 y P_2 son equivalentes a las restricciones requeridas anteriormente para w_j .

La Tabla III es un resumen de los ajustes de Solver en la tab. de Opciones.

Tabla III: Ajustes de Solver

Marca	Valor o selección
Tiempo Max (segundos)	1000
Repeticiones	100
Precisión	0.000001
Tolerancia (%)	5
Convergencia	0,001
Estimaciones	Tangente
Derivadas	Forward
Búsqueda	Newton
TODAS LAS DEMÁS SELECCIONES	No seleccionadas

15

Se puede obtener estimación para los valores de μ_1 , μ_2 , w_1 , y w_2 suponiendo dos componentes de Flory ideales que proporcionan el promedio en peso, el promedio en número, y los pesos moleculares de promedio z observados para la distribución de GPC observada.

$$M_{n,GPC} = \left[w_1 \cdot \frac{1}{10^{\mu_1}} + w_2 \cdot \frac{1}{10^{\mu_2}} \right]^{-1}$$

$$M_{w,GPC} = \left[w_1 \cdot 2 \cdot 10^{\mu_1} + w_2 \cdot 2 \cdot 10^{\mu_2} \right] / M_{n,GPC}$$

$$M_{z,GPC} = \left[w_1 \cdot 6 \cdot 10^{\mu_1} + w_2 \cdot 6 \cdot 10^{\mu_2} \right] / M_{w,GPC}$$

$$w_1 + w_2 = 1$$

A continuación se calculan los valores de μ_1 , μ_2 , w_1 , y w_2 . Estos se deben ajustar cuidadosamente para permitir un pequeño término de error, w_3 , y para satisfacer las restricciones de la Tabla II antes de introducirlos en Solver para la etapa de minimización. Los valores de partida para σ_j se ajustan todos a 0,05.

La GPC preparativa para recoger las fracciones de polímeros seleccionadas se llevó a cabo en Waters 150C/ALC equipada con cabezales de bomba preparativos y modificados con un circuito de inyección de 3.000 microlitros y viales para muestra de 14 mililitros. La columna y los compartimentos del carrusel se hicieron funcionar a 140°C. La columna de GPC preparativa utilizada fue 1 columna Jordi Associates de 5 μ m (micras) de divinilbenzeno (DVB), número de catálogo 15105. Las dimensiones de la columna fueron 500 mm de longitud y 22 mm de diámetro interno. Se utilizó 1,2,4 triclorobenceno tanto para la preparación de la muestra como para la fase móvil cromatográfica. Las muestras se prepararon a una concentración de 0,1 gramos de polímero en 50 mililitros de disolvente. El disolvente utilizado para preparar las muestras contenía 200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT). Las muestras se prepararon agitando ligeramente durante 2 horas a 160°C. El volumen de inyección utilizado fue de 2.500 microlitros y la velocidad de flujo fue 5,0 mililitros/minuto.

Se elaboraron aproximadamente 200-300 inyecciones para recoger las cantidades de muestras apropiadas para el análisis fuera de línea. Se recogieron 16 fracciones que abarcaban la totalidad del intervalo de elución de la columna, con 8-12 fracciones que abarcaban típicamente el intervalo de elución de la muestra. El intervalo de elución se verificó mediante análisis del índice de refracción durante la puesta en marcha. Las fracciones de disolvente recogidas se evaporaron a volúmenes de aproximadamente 50-60 mililitros con una unidad Buchi Rotovapor R-205 equipada con un módulo controlador de vacío V-805 y un módulo de baño de calentamiento B-409. A continuación se dejó que las fracciones se enfriaran a la temperatura ambiente y el material de polietileno se hizo precipitar añadiendo aproximadamente 200 mililitros de metanol. La verificación del fraccionamiento de peso molecular se realizó por medio de análisis GPC de alta temperatura con detección del índice de refracción. Las polidispersidades típicas de las fracciones medidas mediante análisis GPC fueron de 1,1 a 1,4.

El índice de ramificación promedio en peso para las fracciones seleccionadas se obtuvo a partir de la determinación directa de la viscosidad intrínseca y el peso molecular de cada rebanada de datos cromatográficos. El sistema cromatográfico consistía en un Modelo de Polymer Laboratories PL-210 o un Modelo de Polymer Laboratories PL-220 equipado con un viscosímetro diferencial Viscotek Modelo 210R, y un detector de dispersión de luz láser de 2 ángulos Precision Detectors Modelo 2040. El ángulo de 15 grados del detector de dispersión de luz se utilizó para el cálculo de los pesos moleculares.

La columna y los compartimentos del carrusel se hicieron funcionar a 140°C. Las columnas utilizadas fueron 3 Columnas Mixtas B de Polymer Laboratories de 10 μ m (micras). El disolvente utilizado fue 1,2,4 triclorobenceno. Las muestras se prepararon a una concentración de 0,1 gramos de polímero en 50 mililitros de disolvente. El disolvente utilizado para preparar las muestras contenía 200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT). Las muestras se prepararon agitando ligeramente durante 2 horas a 160°C. El volumen de inyección utilizado fue de 100 microlitros y la velocidad de flujo fue de 1,0 mililitros/minuto.

El calibrado del conjunto de columnas de GPC se realizó con patrones de poliestireno de distribución de peso molecular estrecha adquiridos de Polymer Laboratories. El calibrado de los detectores se realizó de una manera rastreable a NBS 1475 utilizando un homopolímero de polietileno lineal. Se utilizó RMN ^{13}C para verificar la linealidad y la composición del patrón de homopolímero. El refractrómetro se calibró con el fin de verificar la masa basándose en una concentración y volumen de inyección conocidos. El viscosímetro se calibró con NBS 1475 utilizando un valor de 1,01 decilitros/gramo y el detector de dispersión de luz se calibró utilizando NBS 1475 empleando un peso molecular de 52.000 Daltons.

Se llevó a cabo un Enfoque Sistemático para la determinación de offsets multi-detectores de una manera conforme a lo publicado por Mourey y Balke, en Chromatography of Polymers: T. Provder, Ed.; ACS Symposium Series 521;

American Chemical Society: Washington, DC, (1993) pág. 180-198 y Balke, et al.; T. Provder, Ed.; ACS Symposium Series 521; American Chemical Society: Washington, DC, (1993): pág. 199-219. Los resultados del triple detector se compararon con un material de referencia de poliestireno patrón NBS 706 (National Bureau of Standards), o resina de poliestireno DOW Chemical 1683 para los resultados de calibración de la columna de poliestireno de la curva de calibración de patrones estrechos de poliestireno.

La verificación del alineamiento y la calibración de detectores se realizó analizando un homopolímero de polietileno lineal con una polidispersidad de aproximadamente 3 y un peso molecular de 115.000. Se verificó que la pendiente del gráfico de Mark-Houwink resultante del homopolímero lineal estaba dentro del intervalo de 0,725 a 0,730 entre 30.000 y 600.000 de peso molecular. El procedimiento de verificación incluyó el análisis de un mínimo de 3 inyecciones para garantizar la seguridad. Los pesos moleculares pico del patrón de poliestireno se convirtieron en pesos moleculares de polietileno utilizando el método de Williams y Ward descrito previamente. Se verificó que la concordancia para M_w y M_n entre el método de calibrado de poliestireno y el método de triple detector absoluto se encontraba dentro de 5% para el homopolímero de polietileno.

Los datos de viscosidad intrínseca se obtuvieron de una manera coherente acorde con el viscosímetro de 4 capilares de Haney descrito en la Patente de Estados Unidos 4.463.598. Los datos de peso molecular se obtuvieron de una manera acorde con lo publicado por Zimm (Zimm, B.H., J. Chem. Phys., 16, 1099 (1948)) y Kratochvil (Kratochvil, P., *Classical Light Scattering from Polymer Solutions*, Elsevier, Oxford, NY (1987)). La concentración inyectada global utilizada para la determinación de la viscosidad intrínseca y el peso molecular se obtuvieron del área del índice de refracción de la muestra y el calibrado del detector del índice de refracción del homopolímero de polietileno lineal y se encontró que todas las muestras estaban dentro del error experimental de la concentración nominal. Se supuso que las concentraciones cromatográficas eran suficientemente bajas como para eliminar la necesidad de una constante de Huggin (efectos de la concentración sobre la viscosidad intrínseca) y de segundos efectos de los coeficientes viriales (efectos de la concentración sobre el peso molecular).

Para las muestras que contienen monómero, la g' medida representa los efectos de las ramificaciones de cadena larga así como de las ramificaciones de cadena corta debidos al comonómero. Para las muestras que tienen uno o varios componentes de copolímero, la contribución de la estructura de ramificación de cadena corta se debe eliminar como ilustran *Scholte et al.*, comentado anteriormente. Si el comonómero se incorpora de tal manera que se demuestra que la estructura de ramificación de cadena corta es tanto equivalente como constante a través de los componentes de peso molecular elevado y bajo, en ese caso se puede calcular directamente la diferencia en el índice de ramificación de cadenas largas entre 100.000 y 500.000 a partir de la muestra de copolímero. Para los casos en los que no se puede demostrar que la incorporación de comonómero sea equivalente y constante a través de los componentes de peso molecular elevado y bajo, se requiere el fraccionamiento por GPC preparativa con el fin de aislar fracciones de peso molecular estrecho con una polidispersidad menor de 1,4. Se utiliza RMN ^{13}C para determinar el contenido de comonómero de las fracciones preparativas.

Adicionalmente, se establece un calibrado de g' frente al tipo de comonómero para una serie de copolímeros lineales del mismo comonómero con el fin de corregir el contenido de comonómero, en los casos en los que no se puede demostrar que la incorporación de comonómero sea tanto equivalente como constante a través de los componentes de peso molecular elevado y bajo. El valor de g' se analiza a continuación para determinar la fracción aislada correspondiente a la región de peso molecular deseado de interés y se corrige por medio de la función de calibrado del comonómero para eliminar los efectos del comonómero de g' . Estimación del número de ramificaciones por molécula sobre la especie de elevado peso molecular.

El número de ramificaciones de cadena larga por molécula también se determinó mediante métodos de GPC. Se compararon los resultados de GPC a alta temperatura (HTGPC) con los resultados de dispersión de luz de GPC a alta temperatura (HTGPC-LS). Tales mediciones se pueden registrar convenientemente en un sistema de GPC calibrado que contiene detectores de la dispersión de luz y de las concentraciones, lo que permite recoger los datos necesarios de un único sistema cromatográfico e inyección. Estas mediciones suponen que el mecanismo de separación por HTGPC se debe al segmento de la cadena principal contiguo más largo en la molécula de polímero (es decir, la cadena principal). Por lo tanto, se supone que el peso molecular obtenido por medio de HTGPC produce el peso molecular de la cadena principal (peso molecular equivalente lineal) del polímero. La suma promedio del peso molecular de las ramificaciones de cadena larga añadidas a la cadena principal en cualquier rebanada de datos cromatográficos se obtiene restando la estimación del peso molecular de la cadena principal del peso molecular absoluto obtenido mediante HTGPC-LS. Si hay un diferencial significativo en el contenido de comonómero entre las especies de peso molecular elevado y bajo en el polímero, es necesario restar el peso del comonómero de los resultados de HTGPC-LS utilizando el conocimiento del catalizador de elevado peso molecular.

Se supone que el peso molecular promedio de las ramificaciones de cadena larga que se añade al polímero de elevado peso molecular es equivalente al peso molecular promedio en número del polímero en masa (considerando las especies de peso molecular tanto elevado como bajo). Alternativamente, se puede obtener una estimación del peso molecular promedio de una ramificación de cadena larga dividiendo el peso molecular medio ponderal de la especie de bajo peso molecular (obtenido a través de técnicas de desconvolución) por una estimación de la polidispersidad de la especie de bajo peso molecular. Si hay un diferencial significativo del contenido de comonómero entre las especies de peso molecular elevado y bajo en el polímero, es necesario añadir o restar el

diferencial de peso molecular del comonomero de los resultados del peso molecular promedio en número que resultan primero utilizando el conocimiento de la incorporación de comonomero para el catalizador de bajo peso molecular.

El número de ramificaciones de cadena larga en cualquier rebanada cromatográfica se estima dividiendo la suma del peso molecular de las ramificaciones de cadena larga totales por el peso molecular promedio de las ramificaciones de cadena larga. Promediando este número de ramificaciones de cadena larga ponderado por el pico de elevado peso molecular desconvolucionado, se determina la cantidad promedio de ramificaciones de cadena larga para la especie de elevado peso molecular. Aunque se hacen suposiciones con respecto a la separación por GPC y al hecho de que la cadena principal del polímero se puede extender debido a una ramificación de cadena larga que se incorpora cerca de los extremos de la cadena del segmento de la cadena principal, los autores de la presente invención han descubierto que esta medida del número de ramificaciones es muy útil en la predicción del funcionamiento de la resina.

Las mediciones de la resistencia en estado fundido se llevaron a cabo en un Goettfert Rheotens 71.97 acoplado a un reómetro capilar Modelo 3211 Instron. Se extrusionó una masa fundida de polímero a través de un troquel capilar (troquel plano, ángulo 180 grados) con un diámetro de capilar de 2,1 mm y una proporción bidimensional (longitud del capilar/radio del capilar) de 20 con un ángulo de entrada de aproximadamente 45 grados a una velocidad de émbolo constante. Después de equilibrar las muestras a 190°C durante 10 minutos, el pistón se hace funcionar a una velocidad de 2,54 cm/min (1 pulgada/minuto). La temperatura de la prueba convencional es de 190°C. La muestra se extrae uniaxialmente hacia un conjunto de rodillos de caucho de aceleración localizados 100 mm por debajo del troquel con una aceleración de 2,4 mm/s². La fuerza tensil se registra como una función de la velocidad tensora de los rodillos de tiro. La resistencia en estado fundido se refirió como la fuerza en el límite plástico (cN) antes de que la hebra se rompa. Se utilizaron las siguientes condiciones en las mediciones de la resistencia en estado fundido.

velocidad del émbolo = 0,423 mm/s

aceleración de la rueda = 2,4 mm/s/s

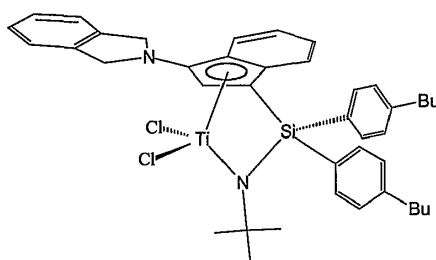
diámetro del capilar = 2,1 mm

longitud del capilar = 42 mm

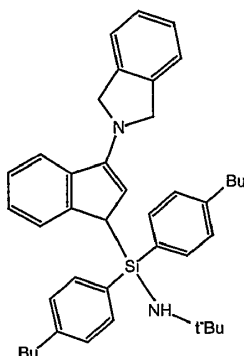
diámetro del barril = 9,52 mm

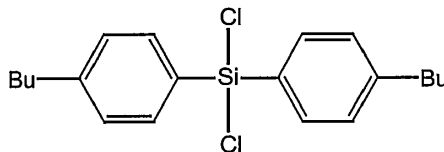
Síntesis de (N-1,1-dimetiletil)-1,1-di-(4-n-butil-fenil)-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1,3-dihidro-2H-isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N)-dimetiltitanio (Catalizador A)

(1) Preparación de dicloro(N-(1,1-dimetiletil)-1,1-di(4-butil-fenil)-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1,3-dihidro-2H-isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N)-titanio



[A] Síntesis de dicloro(N-(1,1-dimetiletil)-1,1-(4-butil-fenil)-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1,3-dihidro-2H-isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N)-titanio

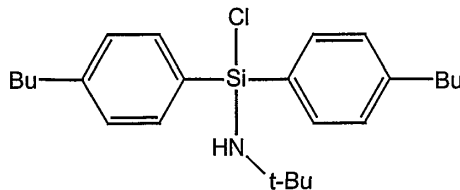


(i) Preparación de $(p\text{-Bu-Ph})_2\text{SiCl}_2$.

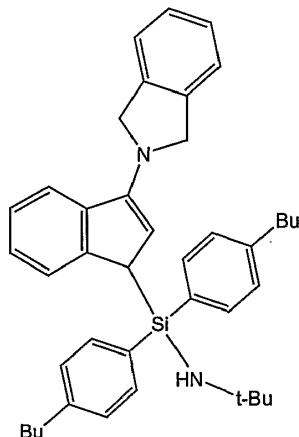
En un matraz de fondo redondo de 250 mL de tres cuellos en atmósfera de nitrógeno equipado con un condensador de reflujo y un embudo de goteo de 250 mL, se introdujeron 4,87 g de virutas de Mg (0,200 moles). A continuación se añadieron 1-bromo-4-butilbenceno (42,62 g, 0 200 moles) y 80 mL de THF al embudo de goteo. En este momento, se añadieron 10 mL de la solución de bromobenceno/THF a las virutas de Mg con una pequeña cantidad de bromuro de etilo. A continuación se agitó la solución hasta que se produjo la iniciación. El resto de la solución de bromobenceno/THF se añadió después gota a gota para permitir que se produjera el reflujo. Después de la adición de la solución de bromobenceno/THF, la mezcla se calentó a reflujo hasta que se consumió el magnesio.

La solución de Grignard resultante se transfirió a continuación a un embudo de goteo de 250 mL que se unió a un matraz de fondo redondo de 250 mL de tres cuellos en atmósfera de nitrógeno con un condensador de reflujo. En el matraz de fondo redondo se introdujeron 100 mL de heptano seguido de SiCl_4 (15,29 g, 0,090 moles). A esta solución, se le añadió gota a gota solución de Grignard. Una vez completada la adición la mezcla resultante se sometió a reflujo durante 2h y a continuación se dejó enfriar a la temperatura ambiente. La solución se filtró en una atmósfera inerte. Las sales restantes se lavaron adicionalmente con heptano (3 X 40 mL), los lavados se combinaron con la solución de heptano original.

A continuación se retiró el heptano por medio de destilación a presión atmosférica. El aceite viscoso resultante se destiló a continuación a vacío con recogida del producto a 1 mm a 210°C proporcionando 19,3 g (58%). ^1H (C_6D_6) δ : 0,80 (t, 6H), 1,19 (m, 4 H), 1,39 (m, 4 H), 2,35 (t, 4 H), 7,0 (d, 4 H), 7,7 (d, 4 H).

(ii) Preparación of $(p\text{-Bu-Ph})_2\text{Si}(\text{Cl})(\text{NH-t-Bu})$.

Se disolvió dicloro-di(p-butilfenil)silano (4,572 g, 12,51 mmoles) en 45 mL de cloruro de metileno. A esta solución se le añadieron 1,83 g, 25,03 mmoles de t-BuNH_2 . Después de agitar durante la noche, el disolvente se eliminó a presión reducida. El residuo se extrajo con 45 mL de hexano y se filtró. El disolvente se eliminó a presión reducida dejando 4,852 g de producto en forma de un aceite de color blanquecino. ^1H (C_6D_6) δ : 0,75 (t, 6 H), 1,15 (s, 9 H), 1,2 (m, 4 H), 1,4 (m, 4 H), 1,51 (s, 1 H), 2,4 (t, 4 H), 7,05 (d, 4 H), 7,8 (d, 4 H).

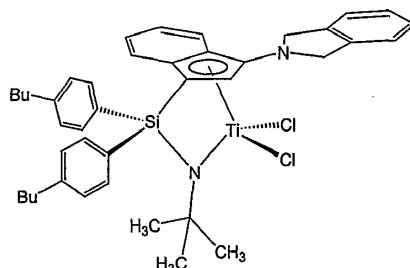
(iii) Preparación of $(p\text{-Bu-Ph})_2\text{Si}(\text{3-isoindolino-indenil})(\text{NH-t-Bu})$.

A 4,612 g (11,47 mmoles) de $(p\text{-Bu-Ph})_2\text{Si}(\text{Cl})(\text{NH-t-Bu})$ disueltos en 20 mL de THF se le añadieron 2,744 g (8,37 mmoles) de 1-isoindolino-indenuro de litio disuelto en 30 mL de THF. Una vez que la mezcla de reacción se hubo agitado durante la noche, el disolvente se eliminó a presión reducida. El residuo se extrajo con 50 mL de hexano y se filtró. La eliminación del disolvente proporcionó 6,870 g de producto en forma de un aceite de color rojo-pardo muy viscoso. Rendimiento 91,0% ^1H (C_6D_6) δ : 0,75 (m, 6 H), 1,15 (s, 9 H), 1,25 (m, 4 H), 2,4 (m, 4H), 4,2 (s, 1H), 4,5

(dd, 4 H), 5,6 (s, 1H), 6,9 - 7,7 (m, 16 H).

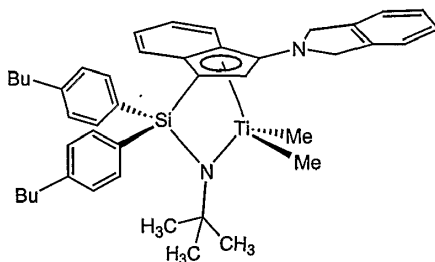
[B] Preparación de sal de dilutro de $(p\text{-Bu-Ph})_2\text{Si}(3\text{-isoindolino-indenil})(\text{NH-}t\text{-Bu})$. A una solución de 50 mL de hexano que contenía 6,186 g (10,33 mmoles) de $(p\text{-Bu-Ph})_2\text{Si}(3\text{-isoindolino-indenil})(\text{NH-}t\text{-Bu})$ se le añadieron 13,5 mL de solución de $n\text{-BuLi}$ 1,6 M. Unos minutos después de la adición de $n\text{-BuLi}$ apareció un producto precipitado de color amarillo. Después de agitar durante la noche, se recogió el producto precipitado de la frita, se lavó con 4 x 20 mL de hexano y se secó a presión reducida para proporcionar 4,4181 g de producto en forma de un polvo de color amarillo. Rendimiento 70,0%.

[C] Preparación de dicloro(N-1,1-dimetiletil)-1,1-(4-butil-fenil)-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1,3-dihidro-2H-isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N)-titanio



En el Drybox, se suspendieron 2,620 g (7,1 mmoles) de $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ en 40 mL de THF. A esta solución, se le añadieron 4,319 g (7,07 mmoles) de la sal de dilutro de $(p\text{-Bu-Ph})_2\text{Si}(3\text{-isoindolino-indenil})(\text{NH-}t\text{-Bu})$ disuelta en 60 mL de THF a lo largo de 2 min. La solución se agitó a continuación durante 60 min. Transcurrido este tiempo, se añadieron 1,278 g de PbCl_2 (4,60 mmoles) y la solución se agitó durante 60 min. El THF se eliminó a continuación a presión reducida. El residuo se extrajo con 50 mL de tolueno y se filtró. El disolvente se eliminó a presión reducida dejando un sólido cristalino de color negro. Se añadió hexano (35 mL) y la suspensión de color negro se agitó durante 0,5 hr. El sólido se recogió en la frita, se lavó con 2 x 30 mL de hexano y se secó a presión reducida para proporcionar 4,6754 g de producto en forma de un sólido cristalino de color negro-azul. Rendimiento 92,4%. ^1H (tolueno- d_8) δ : 0,75 (m, 6 H), 1,25 (m, 4H), 1,5 (m, 4H), 1,65 (s, 9H), 2,5 (t, 4 H), 4,5 (d, 2 H), 5,0 (d, 2 H), 6,0 (s, 1H), 6,8 - 8,2 (m, 16 H).

(2) Preparación de (N-1,1-dimetiletil)-1,1-(4-butil-fenil)-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1,3-dihidro-2H-isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N)-dimetiltitanio.



El dicloro(N-1,1-dimetiletil)-1,1-(4-butil-fenil)-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1,3-dihidro-2H-isoindol-2-il)-1H-inden-1-

il)silanaminato-(2-)-N)-titanio (1,608 g, 2,25 mmoles) se suspendió en 35 mL de tolueno. A esta solución se le añadieron 3 mL (4,75 mmoles) de solución de MeLi éter 1,6 M. El color de la reacción cambió de una vez de color verde oscuro-negro a color rojo oscuro. Después de agitar durante 1 hr, el disolvente se eliminó a presión reducida. El residuo se extrajo con 55 mL de hexano y se filtró. El disolvente se eliminó dejando 1,456 g de un sólido de color rojo. Rendimiento 96%. ^1H (tolueno- d_8) δ : 0,3 (s, 3 H), 0,8 (m, 6 H), 1,05 (s, 3 H), 1,25 (m, 4 H), 1,5 (m, 4 H), 1,75 (s, 9 H), 2,5 (m, 4 H), 4,5 (d, 2 H), 4,8 (d, 2 H), 5,7 (s, 1 H), 6,7 - 8,3 (m, 16 H).

Síntesis de rac-[1,2-etanodilbis(1-indenil)]circonio (1,4-difenil-1,3-butadieno) (Catalizador B)

El Catalizador B se puede sintetizar de acuerdo con el Ejemplo 11 de la Patente de Estados Unidos 5.616.664.

Síntesis de $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{N}^t\text{Bu})\text{Ti}(\eta^4\text{-1,3-pentadieno})$ (Catalizador C)

El Catalizador C se puede sintetizar de acuerdo con el Ejemplo 17 de la Patente de Estados Unidos 5.556.928.

Síntesis de dimetilsilil(2-metil-s-indacenil)(t-butilamido)titanio 1,3-pentadieno (Catalizador D)

El Catalizador D se puede sintetizar de acuerdo con el Ejemplo 23 de la Patente de Estados Unidos 5.965.756.

Síntesis de [(3-fenilindenil)SiMe₂N^tBut]TiMe₂ (Catalizador E)

El Catalizador F se puede sintetizar de acuerdo con el Ejemplo 2 de la Patente de Estados Unidos 5.866.704.

Síntesis de dimetilamidoborano-bis-, η^5 -(2-metil-4-naftilinden-1-il)circonio η^4 -1,4-difenil-1,3-butadieno (Catalizador F)

- 5 El Catalizador G se puede sintetizar de acuerdo con el Ejemplo 12 del documento WO 0020426.

Síntesis de (N-(1,1-dimetiletil)-1,1-dimetil-1-((1,2,3,3a,9a,-h)-5,6,7,8-tetrahidro-3-fenil-5,5,8,8-tetrametil-1H-benz(f)inden-1-il)silanaminato(2-N)dimetiltitanio (Catalizador G)

El Catalizador H se puede sintetizar de acuerdo con el Ejemplo 13 del documento WO 9827103.

Síntesis de bis(n-butilciclopentadienil)circonio-dimetilo (Catalizador H)

- 10 Se puede adquirir dicloruro de bis(n-butilciclopentadienil)circonio de Boulder Scientific. En un Drybox, se disolvieron 12,00 g de dicloruro de bis(n-butilciclopentadienil)circonio en 100 mL de éter dietílico en una vasija de 226,79 gramos (8 oz). Se añadieron gota a gota 20,765 mL de cloruro de metilmagnesio 3,0 M en THF (asequible de Aldrich Chemical Company) por medio de una jeringa con agitación. Después de agitar durante 30 minutos, las sustancias volátiles se eliminaron a vacío. El residuo se extrajo con hexano y se filtró a través de Celite. El hexano se separó
- 15 mediante evaporación a vacío para proporcionar un líquido de color pardo, que se identificó mediante espectroscopía de RMN ¹H y ¹³C. El rendimiento fue de 7,6 g.

Síntesis de meso-[dimetilsililbis(1-indenil)]hafnio-dimetilo (Catalizador I)

- 20 El compuesto de mesodimetilhafnio se puede obtener a partir del dicloruro de hafnio racémico de acuerdo con el siguiente procedimiento. Se adquirió hidrocloreto de Rac-dimetilsililbis(indenil)hafnio de Boulder Scientific Co. En un Drybox con atmósfera inerte, se disolvieron 1,002 g de dicloruro de rac-dimetilsililbis(indenil)hafnio en aproximadamente 30 mL de THF seco. A esta solución se le añadieron con agitación 1,3 mL de CH₃MgCl (3,0 M en THF, Aldrich) por medio de una jeringa. La solución se volvió ligeramente más oscura y se dejó en agitación a la temperatura ambiente durante 45 minutos. El THF se eliminó con posterioridad a vacío. El residuo se disolvió en metilciclohexano caliente, se filtró a través de Celite, y se enfrió. Se formaron pequeños cristales inmediatamente
- 25 después del enfriamiento. La solución se volvió a calentar, y se dejó enfriar lentamente. El producto cristalino se recogió por filtración y se caracterizó mediante espectroscopía de RMN ¹H y ¹³C, así como difracción de rayos X de un solo cristal.

Síntesis de Borato de Armeenium [tetrakis(pentafluoro fenil)borato de metilbis(alquilo de sebo hidrogenado)amonio]

- 30 Se puede preparar borato de Armeenium a partir de ARMEEN® M2HT (asequible de Akzo-Nobel), HC1, y Li[B(C₆F₅)₄] de acuerdo con el Ejemplo 2 de la Patente de Estados Unidos 5.919.983.

Preparación de solución aditiva de Antioxidante/Estabilizador: La solución aditiva se preparó disolviendo 6,66 g de Irgaphos 168 y 3,33 g de Irganox 1010 en 500 mL de tolueno. La concentración de esta solución es por lo tanto de 20 mg de aditivo total por 1 mL de solución.

Procedimiento General para Determinar R_v e Incorporación de Comonomero

- Las copolimerizaciones en el reactor semi-continuo en solución de etileno y octeno se llevan a cabo en un reactor autoclave metálico de 3,78 litros (1 galón) equipado con un agitador mecánico, una camisa con fluido de transferencia térmica circulante, que se puede calentar o enfriar con el fin de controlar la temperatura interna del reactor, un termopar interno, transductor de presión, con un ordenador de control y numerosas válvulas de entrada y salida. La presión y la temperatura se controlan continuamente durante la reacción de polimerización. Se añaden
- 40 cantidades medidas de 1-octeno al reactor que contiene aproximadamente 1.442 g de Isopar E como disolvente. El reactor se calienta hasta la temperatura de reacción con agitación (típicamente aproximadamente 1.000 rpm o superior) y a continuación se presuriza con etileno a la presión deseada hasta que el disolvente se satura. El catalizador activo se prepara en un Drybox introduciendo juntas mediante jeringa soluciones de los componentes catalizadores, cocatalizador, y cualquier captador (si se desea) apropiados con un disolvente adicional para proporcionar un volumen total que se puede añadir convenientemente al reactor (típicamente 10-20 mL en total). Si se desea, se puede añadir una porción del captador (típicamente alquilaluminio, alumoxano, u otro compuesto de alquil-aluminio) al reactor por separado antes de la adición a la solución de catalizador activo. La solución de catalizador activo se transfiere a continuación por medio de una jeringa a un circuito de adición de catalizador y se
- 45 inyecta al reactor a lo largo de aproximadamente 4 minutos utilizando un flujo de disolvente a alta presión. Se permite que continúe la polimerización durante la duración de tiempo deseada mientras se introduce etileno a demanda para mantener una presión constante. La cantidad de etileno consumido durante la reacción se controla utilizando un medidor de flujo másico. Inmediatamente después del tiempo de polimerización deseado, la solución de polímero se vuelca desde el reactor utilizando una válvula inferior a través de un tubo de transferencia calentado
- 50

a un caldero de vidrio purgado con nitrógeno que contiene 10 - 20 mL de isopropanol, que actúa como inactivador del catalizador. Se añade una alícuota de la solución de aditivo descrita anteriormente a este caldero y la solución se agita minuciosamente (la cantidad de aditivo utilizado se selecciona basándose en el etileno total consumido durante la polimerización, y tiene como objetivo típicamente un nivel de aproximadamente 1.000 - 2.000 ppm). La solución de polímero se vuelca a una bandeja, se seca al aire durante la noche, a continuación se seca cuidadosamente en un horno de vacío durante dos días. Los pesos de los polímeros se registran y la eficacia se calcula como gramos de polímero por gramo de metal de transición. Debido a que la polimerización del etileno y las alfa-olefinas es bastante exotérmica, normalmente hay un incremento de la temperatura (una exotermia) de la solución de reacción que se observa después de añadir el catalizador activo. El ordenador de control del procedimiento se puede utilizar para mantener la temperatura de reacción relativamente constante durante la reacción de polimerización enfriando la camisa del reactor, pero normalmente se observa cierta desviación del punto de ajuste, especialmente para catalizadores que tienen una velocidad de inicio de la polimerización relativamente rápida. Si se añade demasiado catalizador activo al reactor semi-continuo, la exotermia puede ser bastante grande, y las concentraciones de monómero, especialmente la concentración de etileno, se puede desviar significativamente de la concentración en equilibrio. Debido a que el peso molecular del polímero y la incorporación de comonómero dependen significativamente de la concentración de etileno, es importante controlar la exotermia. Para las polimerizaciones en reactores semi-continuos referidas en la presente memoria, la exotermia se mantuvo generalmente por debajo de 5°C o menos. Diversos catalizadores difieren significativamente en sus velocidades de polimerización y por lo tanto, en la cantidad de exotermia. La exotermia se puede controlar ajustando la cantidad o la velocidad de adición del catalizador.

Utilizando el procedimiento de polimerización en reactor semi-continuo en solución general descrito anteriormente, se añadieron 17 g de 1-octeno junto con 1.455 g de ISOPAR-E. Esto se calentó a 160°C, y se saturó con etileno a una presión del reactor total de aproximadamente 1,16 MPa (166 psi). Se preparó una solución de catalizador combinando soluciones de precursor de Catalizador, borato de Armeenium, y MMAO-3A seleccionadas para proporcionar 5 µmoles de metal, 6,5 µmoles de borato de Armeenium, y 25 µmoles de Al. La solución de catalizador se añadió al reactor como se describe en el procedimiento general. Después de un tiempo de reacción de 10 minutos, la válvula inferior se abrió y el contenido del reactor se transfirió al caldero de vidrio que contenía isopropanol. Se añadió la solución de aditivo y la solución de polímero se agitó para mezclarla bien. El contenido se vertió a una bandeja de vidrio, se enfrió y se dejó reposar en una campana durante la noche, y se secó en un horno de vacío durante 2 días.

Un método para cuantificar y definir la insaturación en los Copolímeros de etileno-octeno es RMN ¹H. La sensibilidad de la espectroscopía de RMN ¹H se potencia utilizando la técnica de la supresión del pico para eliminar señales de protón grandes de la cadena principal de polietileno. Esto permite un límite de detección en el intervalo de partes por millón en un tiempo de adquisición de datos de aproximadamente una hora. Esto se logra en parte mediante una reducción de 100.000 veces de la señal de los protones -CH₂- que a su vez permite recoger los datos utilizando un valor de ganancia de señal superior. Como resultado, los grupos terminales insaturados se pueden cuantificar rápida y precisamente para polímeros de elevado peso molecular.

Las muestras se prepararon añadiendo aproximadamente 0,100 g de polímero en 2,5 ml de disolvente en un tubo de RMN de 10 mm. El disolvente es una mezcla 50/50 de 1,1,2,2-tetracloroetano-d₂ y percloroetileno. Las muestras se disolvieron y se homogeneizaron calentando y sometiendo a agitación vorticial el tubo y su contenido a 130°C. Los datos se recogieron utilizando un espectrómetro de RMN Varian Unity Plus 400 MHz. Los parámetros de adquisición utilizados para el experimento Presat incluyen una amplitud de pulso de 30 us, 200 transitorios por fila de datos, un tiempo de adquisición de 1,6 seg, una amplitud del espectro de 10.000 Hz, un tamaño de fila de 32 K de puntos de datos, punto de ajuste de temperatura 110°C, tiempo de retraso D1 4,40 seg, retardo de saturación (Satdly) 4,0 seg, y energía de saturación (Satpwr) de 16.

El contenido de comonómero se midió mediante Análisis de RMN ¹³C. Las muestras se prepararon añadiendo aproximadamente 3 g de una mezcla 50/50 de tetracloroetano-d₂/ortodichlorobenceno a 0,4 g de muestra en un tubo de RMN de 10 mm. Las muestras se disolvieron y se homogeneizaron calentando el tubo y su contenido a 150°C. Los datos se recogieron utilizando un espectrómetro JEOL Eclipse 400 MHz NMR o Varian Unity Plus 400 MHz, correspondientes a una frecuencia de resonancia ¹³C de 100,4 MHz. Los datos se adquirieron utilizando NOE, 1.000 transitorios por fila de datos, un retraso de repetición del pulso de 2 seg, amplitud del espectro de 24.200 Hz y un tamaño de fila de puntos de datos de 32K, con el cabezal de la sonda calentado a 130°C.

Se calcularon las diversas cantidades de insaturaciones e incorporación de comonómero por los diferentes catalizadores preparados mediante el procedimiento discontinuo descrito anteriormente. Los valores para R_v, y la incorporación de 1-octeno de los catalizadores ilustrativos obtenidos mediante estos métodos se registran en la Tabla IV.

Tabla IV: Propiedades del Catalizador

	Catalizador	R _v	% en moles de 1-octeno	M _w
A	(N-(1,1-dimetiletil)-1,1-di-(4-n-butilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1,3-dihidro-2H-isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)dimetiltitanio	0,20	2,62	196.000
B	rac-[1,2-etanodilbis(1-indenil)]circonio(1,4-difenil-1,3-butadieno)	0,44	0,64	19.200
C	(C ₅ Me ₄ SiMe ₂ N ⁱ Bu)Ti(η ⁴ -1,3-pentadieno)	0,17	2,01	82.000
D	dimetilsilil(2-metil-s-indacenil)(t-butilamido)titanio 1,3-pentadieno	0,23	2,28	119.400
E	[(3-fenilindenil)SiMe ₂ N ^t But]TiMe ₂	0,39	2,01	85.700
F	dimetilamidoborano-bis-η ⁵ -(2-metil-4-naftilinden-1-il)circonio η ⁴ -1,4-difenil-1,3-butadieno	0,34	3,33	44.000
G	(N-(1,1-dimetiletil)-1,1-dimetil-1-((1,2,3,3a,9a,-h)-5,6,7,8-tetrahidro-3-fenil-5,5,8,8-tetrametil-1H-benz(f)inden-1-il)silanaminato(2-N)dimetiltitanio	0,44	2,97	105.000
H	bis(n-butilciclopentadienil)circonio dimetilo	0,16	0,3	10.000
i	meso-[dimetilsililbis(1-indenil)]hafnio dimetilo	0,07	1,11	21.600

Procedimiento Continuo de Polimerización de Etileno en Solución de 3,78 litros (1 Galón)

Se suministraron disolvente ISOPAR-E purificado, etileno, e hidrógeno a un reactor de 1 Litro equipado con una camisa para el control de la temperatura y un termopar interno. La alimentación de disolvente al reactor se mide mediante un controlador de flujo de masa. Una bomba de diafragma de velocidad variable controla la velocidad de flujo del disolvente y aumenta la presión del disolvente hacia el reactor. Las alimentaciones de catalizador se mezclan con la corriente de disolvente en la succión de la bomba de disolvente y se bombean hacia el reactor con el disolvente. La alimentación de cocatalizador se añade a la corriente de monómero y se alimenta continuamente hacia el reactor separada de la corriente de catalizador. La corriente de etileno se mide con un medidor de flujo de masa y se controla con una válvula Research Control. Se utiliza un controlador de flujo de masa para suministrar hidrógeno a la corriente de etileno a la salida de la válvula de control de etileno. La temperatura del disolvente/monómero se controla mediante el uso de un intercambiador de calor antes de la entrada al reactor. Esta corriente entra por la parte inferior del reactor. Las soluciones de componentes catalizadores se miden utilizando bombas y medidores de flujo de masa, y se combinan con el disolvente de lavado del catalizador. Esta corriente entra por la parte inferior del reactor, pero en un puerto diferente del de la corriente de monómero. El reactor se hace funcionar completamente lleno de líquido a 31,02 bares con agitación vigorosa. El flujo del procedimiento es hacia adentro en la parte inferior y hacia afuera en la parte superior. Todas las líneas de salida desde el reactor son rastreadas con vapor de agua y aisladas. La polimerización se detiene con la adición de una pequeña cantidad de agua, y en este punto se pueden añadir otros aditivos y estabilizadores. La corriente fluye a través de un mezclador estático y un intercambiador de calor con el fin de calentar la mezcla de disolvente/polímero. El disolvente y el monómero que no ha reaccionado se eliminan a presión reducida, y el producto se recupera mediante extrusión utilizando un extrusor de desvolatilización. La hebra extrudida se enfría con agua y se trocea en pélets. El funcionamiento del reactor se controla con un ordenador de control del procedimiento.

Ejemplo 1: Polimerización de Etileno con Catalizadores A y B

Utilizando el procedimiento de polimerización en solución continua general descrito anteriormente, se introdujeron etileno y disolvente ISOPAR-E en un reactor a velocidades de aproximadamente 2,04 kg/hora (4,50 lbs/hora) y 12,02 kg/hora (26,50 lbs/hora), respectivamente. La temperatura se mantuvo a aproximadamente 140°C, y se saturó. El polímero del Ejemplo 1 se preparó alimentando el Catalizador A y el Catalizador B, borato de Armeenium, y MMAO-3A en el reactor para producir una concentración de catalizador de 1,2 ppm, una razón de catalizador A con respecto a catalizador B de 0,34, 22,8 ppm de borato de Armeenium, y 4,3 ppm de Al de acuerdo con el procedimiento general. El polímero del Ejemplo 2 se preparó alimentando el Catalizador A y el Catalizador B, borato de Armeenium, y MMAO-3A en el reactor para producir una concentración de catalizador de 0,60 ppm, una razón de catalizador A con respecto a catalizador B de 0,33, 7,6 ppm de borato de Armeenium, y 4,3 ppm de Al de acuerdo con el procedimiento general. Otros parámetros del procedimiento se registran en la Tabla I.

Ejemplos 2-11: Polimerización de Etileno con Catalizadores A y B

Se repitió el procedimiento general para la polimerización continua en solución descrito anteriormente para los Ejemplos 2-9. Diversos parámetros de la reacción se registran en la Tabla I.

Ejemplos 11-13: Interpolímeros de Etileno/1-Octeno utilizando los Catalizadores A y B

- 5 Se prepararon interpolímeros de Etileno/1-Octeno utilizando el procedimiento continuo en solución general descrito anteriormente. Se introdujeron 1-octeno, y disolvente ISOPAR-E en un reactor a velocidades de aproximadamente 2,04 kg/hora (4,50 lbs/hora) 0,32 kg/hora (0,70 lbs/hora), y 13,7 kg/hora (30,20 lbs/hora) respectivamente. La temperatura se mantuvo a aproximadamente 140°C, y se saturó. Los Ejemplos 3 y 4 se prepararon alimentando el Catalizador A y el Catalizador B, borato de Armeenium, y MMAO-3A al reactor para producir una concentración de catalizador de 2,36 ppm, una razón de catalizador A con respecto a catalizador B de 0,44, 53,2 ppm de borato de Armeenium, y 8,6 ppm de Al de acuerdo con el procedimiento general. Otros parámetros del procedimiento también se registran en la Tabla V.
- 10

Tabla V - Condiciones de Polimerización y propiedades del polímero resultante

Ejemplo	temperatura, C.	flujo de etileno, kg/hr (lb./hr)	flujo de disolvente, kg/hr (lb./hr)	flujo de octeno, kg/hr (lb./hr)	flujo de H ₂ , sccm	conversión de etileno, %
1	140,3	2,04 (4,50)	10,25 (22,6)	0,00	50,0	90,23
2	139,0	2,04 (4,50)	12,02 (26,5)	0,00	5,0	90,08
3	140,2	2,04 (4,50)	13,24 (29,2)	0,00	0,0	90,20
4	138,5	2,04 (4,50)	14,06 (31,0)	0,00	4,1	94,88
5	140,2	2,04 (4,50)	14,06 (31,0)	0,00	4,7	94,88
6	139,8	2,04 (4,50)	14,06 (31,0)	0,00	6,9	95,15
7	140,9	2,04 (4,50)	14,06 (31,0)	0,00	99,9	97,67
8	140,7	2,04 (4,50)	14,06 (31,0)	0,00	75,0	98,57
9	140,8	2,04 (4,50)	14,06 (31,0)	0,00	64,9	98,53
10	141,0	2,04 (4,50)	12,02 (26,50)	0,00	0,00	90,23
11	140,7	2,04 (4,50)	12,02 (26,50)	0,00	0,00	90,19
12	130,3	2,04 (4,50)	13,7 (30,20)	0,32 (0,70)	0,00	89,97
13	130,9	2,04 (4,50)	13,7 (30,20)	0,32 (0,70)	0,00	90,28

Ejemplo	ppm metal Cat A/Cat B	eficacia, g/g metal	velocidad de producción, kg/hr (lb/hr)	densidad de polímero, g/mL	I ₂	I ₁₀ /I ₂
1	065/0,35	14,900,000	1,81 (4)	0,9638	---	---
2	0,65/0,35	20,300,000	1,81 (4)	0,9609	---	---
3	0,65/0,35	20,500,000	1,81 (4)	0,9616	---	---
4	0,65/0,35	9,500,000	1,81 (4)	0,9561	---	---
5	0,65/0,35	9,500,000	1,81 (4)	0,9594	---	---
6	0,65/0,35	9,500,000	1,81 (4)	0,9582	---	---

Ejemplo	ppm metal Cat A/Cat B	eficacia, g/g metal	velocidad de producción, kg/hr (lb/hr)	densidad de polímero, g/mL	I_2	I_{10}/I_2
7	13,52/2,48	500,000	1,81 (4)	0,9579	---	---
8	13,52/2,48	600,000	1,81 (4)	0,9539	---	---
9	13,52/2,48	600,000	1,81 (4)	0,9537	---	---
10	0,31/0,90	30,900,000	1,81 (4)	0,9643	9,17	8,66
11	0,15/0,45	34,000,000	1,81 (4)	0,9643	10,86	8,43
12	0,72/1,64	4,500,000	1,81 (4)	0,9432	1,31	16,34
13	0,72/1,64	4,500,000	1,81 (4)	0,9431	0,97	16,24

Ejemplo	% en peso de etileno	% en peso de polímero	ppm de H ₂ de alimentación del reactor	Mw	Mn	MWD
1	100	---	---	94.500	12.200	7,75
2	100	---	---	170.400	24200	7,04
3	100	---	---	189.900	18.700	10,16
4	100	---	---	186.400	21.600	8,63
5	100	---	---	149.800	20.500	7,31
6	100	---	---	159.500	13.900	11,47
7	100	---	---	71.700	8750	8,19
8	100	---	---	87.000	15.400	5,65
9	100	---	---	99.600	16.000	6,23
10	100	---	---	56.700	18.900	3,00
11	100	---	---	54.300	36.100	2,89
12	97,4	---	---	112.200	35.100	5,61
13	97,2	---	---	115.100	35.600	5,40

Los vestigios de la GPC de los polímeros de los Ejemplos 1-4 se desconvolucionaron para resolver la contribución del componente de elevado peso molecular y el componente de bajo peso molecular. La Figura 2 muestra la distribución de peso molecular y las contribuciones desconvolucionadas del componente de elevado peso molecular y el componente de bajo peso molecular del polímero del Ejemplo 2. Los resultados de las desconvoluciones para los Ejemplos 1-13 se recogen en la Tabla VI.

Tabla VI - Propiedades de Polímeros Desconvolucionadas

Ejemplo	Fraccionamiento	M _w de Fracción de Elevado MW	M _n de Fracción de Elevado MW	MWD de Fracción de Elevado MW	M _w de Fracción de Bajo MW	M _n de Fracción de Bajo MW	MWD de Fracción de Bajo MW	
i	0,28	291708	136383	2,14	32.517	13790	2,36	8,98
2	0,20	606850	297850	2,04	39.335	17816	2,21	15,43
3	0,24	743170	365057	2,04	38817	17897	2,17	19,15
4	0,30	578758	283139	2,04	39415	17713	2,23	14,68
5	0,23	575660	285589	2,02	40421	17785	2,27	14,24
6	0,28	540461	266306	2,03	39871	17603	2,27	13,56
7	0,72	110248	45076	2,45	15566	6301	2,47	7,08
8	0,86	99920	41537	2,41	11688	4734	2,47	8,55
9	0,74	137167	56167	2,44	17418	7049	2,47	7,88
10	0,03	663.868	268.196	2,48	40.908	18.409	2,22	16,22
11	0,03	555.572	273.900	2,03	40.669	18.298	2,22	13,66
12	0,12	691.422	345.719	2,00	38.821	18.292	2,12	17,81
13	0,13	659.512	327.888	2,01	38.981	18.279	2,13	16,91

Los polímeros de los Ejemplos 1-13 se caracterizaron mediante numerosas técnicas. La Tabla VII resume las propiedades físicas de los polímeros de los Ejemplos 10-13 obtenidos en este estudio. También se incluyen en la Tabla VII como comparación los datos para LDPE 682I y LDPE 170A, que son resinas LDPE de radicales libres comerciales disponibles de The Dow Chemical Company.

5

Tabla VII - Datos de Caracterización de Polímeros

Resina		Ejemplo 10	Ejemplo 11	Ejemplo 12	Ejemplo 13	LDPE 682I	LDPE 170A
Densidad	gramos/cc	0,9643	0,9643	0,9432	0,9431	0,9211	0,9225
I ₅		27,99	29,60	5,74	4,27	2,38	2,96
I ₁₀	g/10 min	79,47	91,54	21,40	15,75	8,25	9,86
I ₂	g/10 min	9,17	10,86	1,31	0,97	0,6923	0,5643
I ₁₀ /I ₂	-	8,66	8,43	16,34	16,24	11,9	17,5
Datos GPC							
M _w	-	56.700	54.300	112.200	115.100	84.000	91.700
M _p	-	35600	36100	35100	35600	61.300	56.500

Resina		Ejemplo 10	Ejemplo 11	Ejemplo 12	Ejemplo 13	LDPE 682I	LDPE 170A
Mn	-	18.900	36.100	35.100	35.600	25.300	17.000
Mw/Mn	-	3,00	2,89	5,61	5,40	3,32	5,39
Resistencia en Estado Fundido	cN	7	7	33	36	18	16

La resistencia en estado fundido como una función del índice de fluidez, se ilustra en la Figura 3. Como sugiere la Figura 3 algunos interpolímeros tienen resistencias en estado fundido que indican una mayor estabilidad de las burbujas para la fabricación de películas y un mejor moldeo por soplado.

5 Ejemplos 14-19: Polimerización Continua de Etileno 18,92 litros (5 galones)

- Se aplicó el procedimiento general descrito anteriormente para la polimerización continua de etileno 3,78 litros (1 galón) a un reactor de polimerización continua más grande de 18,92 litros (5 galones). Se prepararon dos soluciones de catalizador que contenían 5 ppm de Catalizador A y 10 ppm of catalizador B, respectivamente, y se añadieron a tanques de almacenamiento de catalizador de 4L separados. Estas dos soluciones se alimentaron a una velocidad controlada y se combinaron en una corriente continua con una corriente continua de disolvente ISOPAR-E junto con una corriente continua de MMAO-3A para proporcionar una razón molar de metales del catalizador:Al de 1:5. La solución de catalizador se alimentó continuamente al reactor a una velocidad suficiente para mantener la temperatura del reactor a aproximadamente 140°C y una conversión de etileno de aproximadamente 92%. La solución de cocatalizador de borato de Armeenium se mezcló con la alimentación de monómero y se añadió por separado y se alimentó continuamente en forma de una solución de ISOPAR-E que tenía una razón molar de boro:metal de 1,1:1. La velocidad de producción para cada Ejemplo fue de aproximadamente 3,8 Kr/Hora. Para cada Ejemplo, la alimentación de hidrógeno y la mezcla de catalizador se ajustaron para producir un producto que tenía un índice de fluidez (I_2) de aproximadamente 1,0. Los detalles para las condiciones del reactor se registran en la Tabla VIII.
- La solución de polímero se eliminó de manera continua de la salida del reactor y se puso en contacto con una solución que contenía 100 ppm de agua para cada porción de la solución de polímero, y estabilizadores del polímero. La corriente de salida resultante se mezcló, se calentó en un intercambiador de calor, y la mezcla se introdujo en un separador donde el polímero reblandecido se separó del disolvente y los monómeros que no habían reaccionado. El polímero reblandecido resultante se extrusionó y se trocó en pélets antes de ser enfriado en un baño de agua. Las muestras de producto se recogieron a lo largo de períodos de tiempo de 1 hora, después de lo cual se determinaron el índice de fluidez y la densidad para cada muestra. La resistencia en estado fundido y el índice de fluidez de los polímeros resultantes se midieron y también se refieren en la Tabla VIII.

Tabla VIII: Condiciones del Procedimiento y Propiedades del Polímero para los Ejemplos 14-19

	Disolv	etilo	H ₂	Temp	Catalizador B	Catalizador A	Conv	I ₂	Resistencia en Estado Fundido	
Ejemplo	kg/hr	kg/hr	sml/min	°C	gr/hr	gr/hr	%		Fuerza (cN)	Velocidad mm/s
14	32	4,34	0	143	27	135	91,5	0,97	28	41,6
15	32	3,8	19	140	50	45	90	1,27	19	60,8
16	34	3,8	38	140	50	50	92	1,05	13	89,4
17	34	3,8	38	140	50	50	92	0,80	13	77,4
18	34	3,8	54	141	55	67	91,5	0,99	9	134,3
19	34	3,8	54	141	55	69	92	0,82	9	73,2

- La Figura 2 representa los datos de resistencia en estado fundido para los interpolímeros de etileno de los Ejemplos

1-4 y 14-19, así como para LDPE 682I como una función del índice de fluidez (I_2).

Como se ha demostrado más arriba, las realizaciones de la invención proporcionan un nuevo procedimiento para la elaboración de polímeros de olefinas. El procedimiento novedoso puede ofrecer una o más de las siguientes ventajas. En primer lugar, los costes asociados con este procedimiento son similares a los de los procedimientos catalizados con metalloceno. Se obtiene una buena eficacia del catalizador en semejante procedimiento. La procesabilidad del polímero producido mediante el procedimiento es a menudo mejor que la de un polímero catalizado con metalloceno producido con un único catalizador. Por lo tanto, ahora es posible producir un interpolímero con mejor procesabilidad sin sacrificar la eficacia y sin incurrir de ese modo en costes más altos. Debido a que se utilizan al menos dos catalizadores en el procedimiento de polimerización, es posible ajustar el fraccionamiento de la densidad y el fraccionamiento del polímero seleccionando los catalizadores apropiados, si se desea. Al controlar el fraccionamiento de la densidad y/o el fraccionamiento del polímero, se puede diseñar una serie de polímeros con las características y propiedades deseadas. Con semejante procedimiento, es posible ajustar el fraccionamiento de la densidad y el fraccionamiento del polímero de 0 a 100%. Mediante la selección apropiada de los catalizadores, también es posible incrementar el nivel de ramificación de cadena larga sustancialmente. Por otra parte, se obtiene una estructura de ramificación de cadena larga de tipo peine.

Los polímeros de acuerdo con las realizaciones de la invención pueden ofrecer una o más de las siguientes ventajas. En primer lugar, la procesabilidad y las propiedades ópticas de ciertos interpolímeros son similares a las de LDPE, mientras las propiedades mecánicas de algunos de los interpolímeros son mejores que las de LDPE. Por otra parte, la mejora de la procesabilidad no se obtiene a expensas de un ensanchamiento excesivo de la distribución de peso molecular. Los interpolímeros también conservan muchas de las características y propiedades deseadas de un polímero catalizado con metalloceno. En esencia, algunos polímeros preparados de acuerdo con las realizaciones de la invención combinan los atributos deseados de LDPE y de los polímeros catalizados con metalloceno. Algunos polímeros tienen una mayor resistencia en estado fundido que los LDPE al mismo peso molecular. Otras ventajas adicionales son evidentes para los expertos en la técnica.

Si bien la invención se ha descrito con un número limitado de realizaciones, no se pretende que estas realizaciones específicas limiten el alcance de la invención de otro modo descrito y reivindicado en la presente memoria. Existen modificaciones y variaciones de la realización descrita. Por ejemplo, si bien los catalizadores de elevado peso molecular y los catalizadores de bajo peso molecular se describen con referencia a un catalizador de un solo sitio o de metalloceno, los catalizadores adecuados no se limitan a estos. Es posible combinar un catalizador Ziegler-Natta con un catalizador de un solo sitio de metalloceno, siempre que el catalizador satisfaga los criterios de selección para producir un polímero deseado. Un experto en la técnica reconoce que las actividades del catalizador pueden variar, dependiendo de la temperatura, la presión, la concentración de monómero, la concentración de polímero, la presión parcial de hidrógeno, etc.. También se debe reconocer que los co-catalizadores pueden tener un impacto sobre la capacidad del catalizador para producir interpolímeros y la capacidad de incorporar comonómeros. Por lo tanto, un par de catalizadores que no satisface los criterios de selección en una serie de condiciones de reacción se puede utilizar sin embargo en realizaciones de la invención en otra serie de condiciones de reacción. Si bien todas las realizaciones se describen haciendo referencia a un par de catalizadores, esto no excluye en modo alguno el uso de tres, cuatro, cinco, o más catalizadores simultáneamente en un único reactor con una capacidad similar o diferente de peso molecular y/o incorporación de comonómero. Aunque el procedimiento se describe haciendo referencia a la producción de interpolímeros, también se pueden producir homopolímeros, tales como homopolietileno, homopolipropileno, homopolibutileno, etc. mediante el procedimiento descrito en la presente memoria. Se espera que estos homopolímeros tengan un alto nivel de ramificación de cadena larga y por lo tanto muestren una mejor procesabilidad a la vez que conservan las características deseadas que poseen los homopolímeros producidos por un catalizador de metalloceno. Se debe reconocer que el procedimiento descrito en la presente memoria se puede utilizar para elaborar terpolímeros, tetrapolímeros, o polímeros con cinco o más comonómeros. La incorporación de comonómeros adicionales puede dar como resultado propiedades beneficiosas que no se encuentran disponibles para los copolímeros. Si bien se describe procedimientos que comprenden una o más etapas, se debe entender que estas etapas se pueden poner en práctica en cualquier orden o secuencia a menos que se indique lo contrario. Estas etapas pueden ser combinadas o separadas. Finalmente, se debe considerar que cualquier número descrito en la presente memoria significa aproximado, con independencia de si se utiliza el término "aproximadamente" o "de manera aproximada" en la descripción del número. Se pretende que las reivindicaciones adjuntas abarquen todas estas variaciones y modificaciones que se encuentran dentro del alcance de la invención.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de polímero, que comprende:

- a) un componente ramificado de elevado peso molecular (HMW) y
- b) un componente ramificado de bajo peso molecular (LMW)

5 en donde la composición es bimodal, libre de ramificaciones de cadena corta características de LDPE, y **caracterizada por** una resistencia en estado fundido (MS) que satisface la siguiente relación:

$$MS \geq \frac{x}{I_2} + y$$

donde x es mayor que o igual a 12,5 e y es mayor que o igual a 3, y I_2 es el índice de fluidez medido según la norma ASTM D-1238, condición 190°C/2,16 kg;

10 en donde libre de cadenas cortas características de LDPE significa que el nivel de ramificaciones de pentilo es menor que 0,30 ramificaciones de pentilo por 1.000 átomos de carbono en total donde la composición de polímero no contiene 1-hepteno como comonomero;

el nivel de ramificaciones de butil es menor que 0,6 ramificaciones de butilo por 1.000 átomos de carbono en total, donde la composición de polímero contiene comonomero de 1-hepteno pero no contiene comonomero de 1-hexeno;

15 el nivel de ramificaciones de etilo es menor que 0,6 ramificaciones de etilo por 1.000 átomos de carbono en total, donde la composición de polímero contiene comonomero de 1-hepteno así como comonomero de 1-hexeno; o

el nivel de ramificaciones de propilo es menor que 0,03 ramificaciones de propilo por 1.000 átomos de carbono en total, donde la composición de polímero contiene comonomero de 1-hepteno así como comonomero de 1-hexeno, así como comonomero de 1-buteno;

20 en donde el componente de HMW y el componente de LMW tienen una incorporación de comonomero similar y los comonomeros son monómeros olefinicos;

en donde una incorporación de comonomero similar significa:

cuando un primer catalizador incorpora menos de 5% en moles de comonomeros, un segundo catalizador incorpora el mismo porcentaje en moles de comonomeros dentro de 2% en moles en sustancialmente las mismas condiciones de polimerización de temperatura, presión, concentración de comonomero y tipo de comonomero;

25 cuando un primer catalizador incorpora de 5% en moles a 10% en moles de comonomeros, un segundo catalizador incorpora el mismo porcentaje en moles de comonomeros, dentro de 3% en moles en sustancialmente las mismas condiciones de polimerización de temperatura, presión, concentración de comonomero y tipo de comonomero;

30 cuando un primer catalizador incorpora de 10% en moles a 20% en moles de comonomeros, un segundo catalizador incorpora el mismo porcentaje en moles de comonomeros, dentro de 4% en moles en sustancialmente las mismas condiciones de polimerización de temperatura, presión, concentración de comonomero y tipo de comonomero; y

cuando un primer catalizador incorpora 20% en moles o más de comonomeros, un segundo catalizador incorpora el mismo porcentaje en moles de comonomeros, dentro de 6% en moles en sustancialmente las mismas condiciones de polimerización de temperatura, presión, concentración de comonomero y tipo de comonomero.

35 2. Una composición de polímero de acuerdo con la reivindicación 1:

en donde la composición tiene un valor de ${}^2g'_{LCB} - {}^1g'_{LCB}$ menor que 0,22, donde ${}^1g'_{LCB}$ es el índice de ramificación de cadena larga para una fracción de la composición que tiene un M_w de 100.000 y ${}^2g'_{LCB}$ es el índice de ramificación de cadena corta para una fracción de la composición que tiene un M_w de 500.000.

40 3. La composición de polímero de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde el monómero olefinico es un compuesto alifático o aromático C_2-C_{20} que contiene insaturación vinílica o un dieno C_4-C_{40} .

4. La composición de polímero de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde el monómero olefinico se selecciona entre etileno, propileno, isobutileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, y 1 dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno, 1-eicoseno, 3-metil-1-buteno, metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 4,6-dimetil-1-hepteno, 4-vinilciclohexeno, vinilciclohexano, norbornadieno, etiliden norborneno, ciclopenteno, ciclohexeno, dicitlopentadieno, cicloocteno, 1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 1,4-hexadieno, 1,5-hexadieno, 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, estireno, o-metil estireno, p-metil estireno, t-butilestireno, interpolímeros de etileno y estireno, 1,4-hexadieno, 1,6-octadieno, 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, 5-metil-1,4-hexadieno, 3,7-dimetil-1,6-octadieno, 3,7-dimetil-1,7-octadieno, isómeros mixtos de dihidromiriceno y dihidroocineno,

1,3-ciclopentadieno, 1,4-ciclohexadieno, 1,5-ciclooctadieno, 1,5-ciclododecadieno, tetrahidroindeno, metil tetrahidroindeno, dicitopentadieno, biciclo-(2,2,1)-hepta-2,5-dieno, propenil-2-norborneno, 5-isopropiliden-2-norborneno, 5-(4-ciclopentenil)-2-norborneno, ciclohexiliden-2-norborneno, 5-vinil-2-norborneno, y norbornadieno.

5. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde x es 12,5 e y es 4,5.

5 6. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde la composición tiene una distribución de peso molecular mayor que 3,0.

7. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde la composición tiene una distribución de peso molecular de más de 3,0 a 12,0.

10 8. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el componente de HMW tiene una M_w/M_n de 1,5 a 4,0.

9. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el componente de LMW tiene una M_w/M_n de 1,5 a 4,0.

10. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el componente de HMW tiene un M_w (medido con GPC) mayor que 300.000 g/mol.

15 11. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el componente de LMW tiene un M_w (medido con GPC) menor que 200.000.

12. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el componente de HMW tiene una distribución de peso molecular de menos de 3,0 y el componente de LMW tiene una distribución de peso molecular de menos de 3,0.

20 13. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde la composición tiene una razón de peso molecular del componente de HMW con respecto al peso molecular del componente de LMW, que es mayor que 10.

25 14. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el componente de HMW comprende de más de 0% a 50% en peso de la composición total y el componente de LMW comprende de 50% en peso a menos de 100% en peso de la composición total.

15. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el componente de HMW comprende de más de 2% a 5% en peso de la composición total y el componente de LMW comprende de 95% en peso a 98% en peso de la composición total.

16. La composición de la reivindicación 2, en donde x es mayor que o igual a 12,5 e y es mayor que o igual a 4,5

30 17. La composición de la reivindicación 2, en donde x es mayor que 15 e y es mayor que o igual a 4,5.

18. Un artículo de manufactura que comprende la composición de la reivindicación 2.

fibras, alambres, cables, moldes, o recubrimientos, incluyendo rotomoldeos y recubrimientos por extrusión. Algunas composiciones se pueden utilizar como tuberías, perfiles, soportes de alfombras, forros, y sacos, tales como sacos para alimentación

35 19. El artículo de la reivindicación 18 en donde el artículo de manufactura es un película, una fibra, un molde, un recubrimiento, un perfil, una funda, una película selladora, un soporte de alfombra, un forro, una película retráctil, una película extensible, un recubrimiento de extrusión, una película laminada, un rotomoldeo, un saco, una bolsa, o un tubo.

40 20. El artículo de la reivindicación 19, en donde la bolsa o saco se fabrican utilizando un equipo de formado-llenado-sellado (FFS) o un equipo de formado-llenado-sellado (FFS) vertical.

GPC Bimodal Hipotética

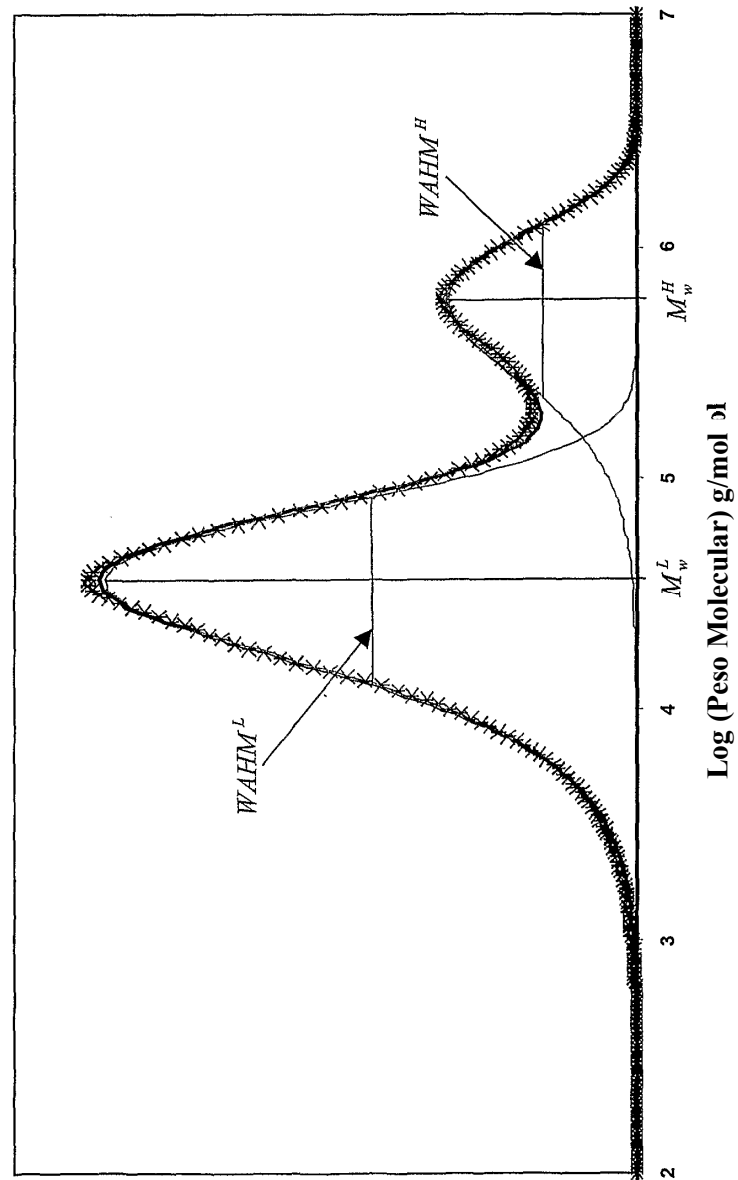
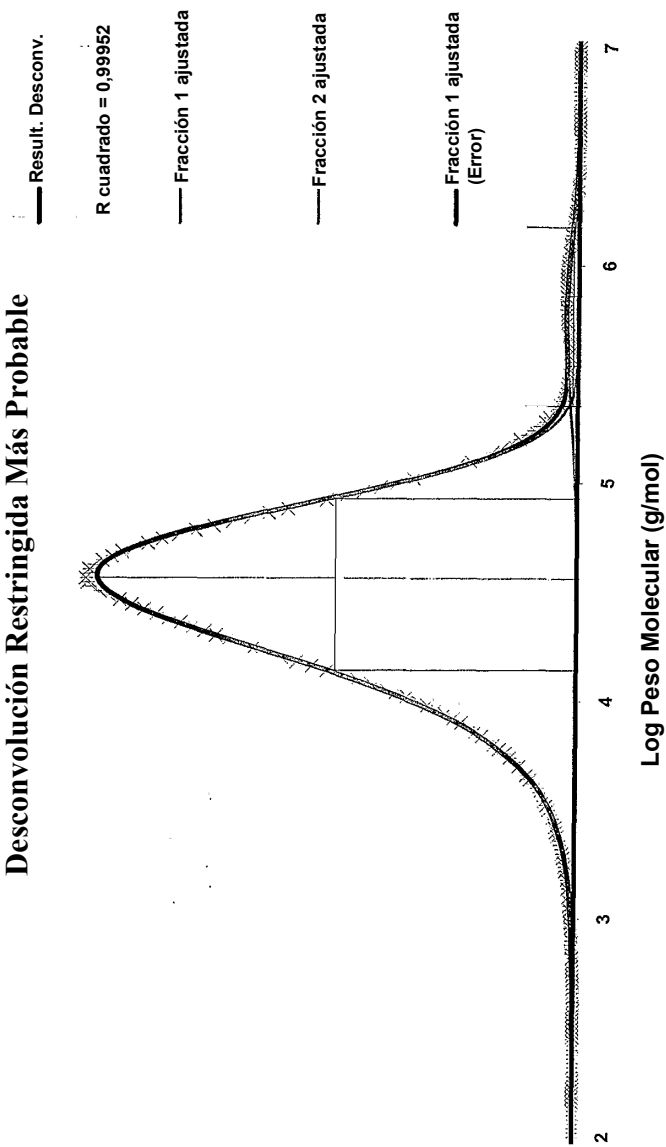


Figura 1

Desconvolución Restringida Más Probable



Log (Peso Molecular) g/mol

Figura 2

Comparación MI vs. Resistencia en Estado Fundido

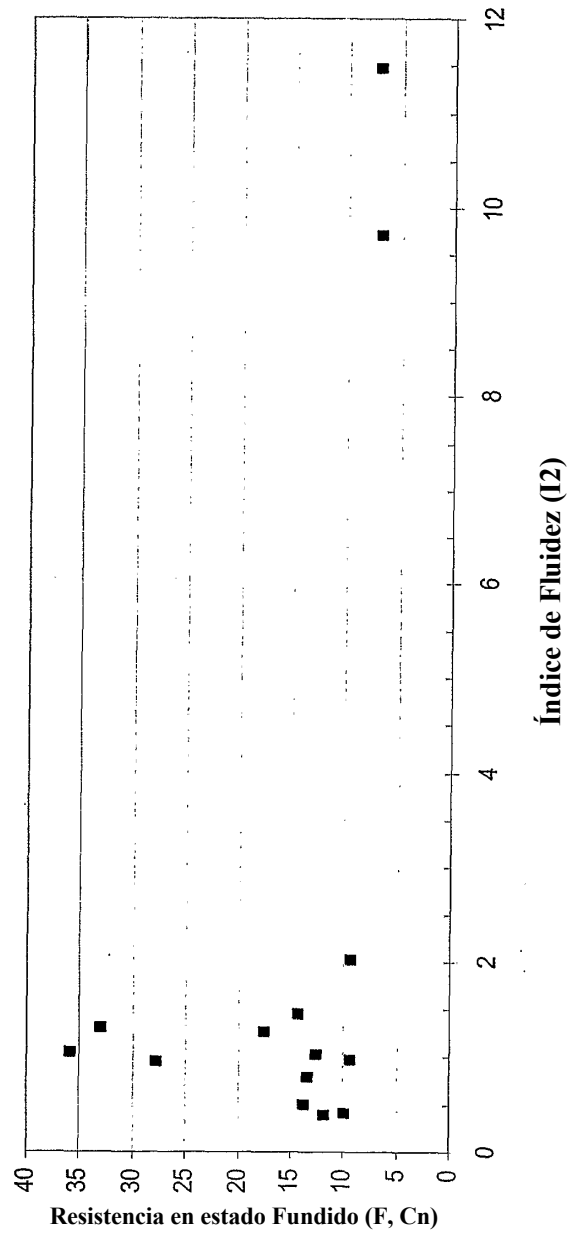


Figura 3