

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 742 501**

51 Int. Cl.:

C08F 10/00 (2006.01)

C08F 4/646 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.03.2002 PCT/US2002/08121**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.09.2002 WO02074817**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.03.2002 E 02726644 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.06.2019 EP 1377613**

54 Título: **Método para producir interpolímeros y productos producidos a partir de estos**

30 Prioridad:

16.03.2001 US 276719 P

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

14.02.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**STEVENS, JAMES, C. y
VANDERLENDE, DANIEL, D.**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 742 501 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

Método para producir interpolímeros y productos producidos a partir de estos

Campo de la invención

La presente invención se refiere a un proceso para producir polímeros de olefina y productos a partir de estos.

5 Antecedentes de la invención

Los homopolímeros y copolímeros de etileno son una clase conocida de polímeros de olefina con la que se producen diversos productos de plástico. Dichos productos incluyen películas, fibras, recubrimientos y artículos moldeados, tales como contenedores y bienes de consumo. Los polímeros que se usan para producir 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", por sus siglas en inglés) se produce generalmente mediante polimerización por radicales libres y consiste en polímeros altamente ramificados con ramificaciones de cadena larga y corta distribuidas por todo el polímero. Debido a esta estructura ramificada, el LDPE generalmente se procesa con facilidad, es decir, se puede procesar en estado fundido en grandes volúmenes con bajo gasto de energía. Sin embargo, las películas de LDPE tienen tenacidad relativamente baja, baja resistencia a la perforación, baja resistencia a la tracción y malas propiedades de desgarramiento, en comparación con el polietileno de baja densidad lineal ("LLDPE", por sus siglas en inglés). Además, el costo de fabricación del LDPE es relativamente alto porque se produce a presiones altas (p. ej., de tanto como 315 MPa (45.000 psi) y temperaturas altas. La mayoría de los procesos comerciales de LDPE tienen una conversión de etileno relativamente baja. Por este motivo, se deben reciclar y represarizar grandes cantidades de etileno sin reaccionar, lo cual resulta en un proceso ineficaz con un costo energético alto.

Un proceso más económico para producir polietileno implica el uso de un catalizador de coordinación, tal como un catalizador Ziegler-Natta, a presiones bajas. Los catalizadores Ziegler-Natta convencionales típicamente están compuestos por muchos tipos de especies catalíticas, cada una con estados de oxidación de metal diferentes y entornos de coordinación con ligandos diferentes. Los ejemplos de dichos sistemas heterogéneos se conocen e incluyen haluros metálicos activados por un cocatalizador 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 de incorporar comonómeros en una cadena polimérica. La consecuencia de dicha química de múltiples sitios es un producto con escaso control de la arquitectura de la cadena polimérica, en comparación con una cadena cercana. Además, las diferencias en los sitios de catalizador individuales producen polímeros de alto peso molecular en algunos sitios y bajo peso molecular en otros, lo que resulta en un polímero con una distribución de peso molecular amplia y una composición heterogénea. En consecuencia, la distribución del peso molecular de dichos polímeros es bastante amplia según se indica por M_w/M_n (también denominado índice de polidispersidad "PDI" o "MWD"). Debido a la heterogeneidad de la composición, sus propiedades mecánicas y de otro tipo son menos deseables.

Recientemente, se introdujo una nueva tecnología de catalizador útil para la polimerización de olefinas. Se basa en la química de catalizadores homogéneos de sitio simple, incluidos metalocenos que son compuestos organometálicos que contienen uno o más ligandos de ciclopentadienilo acoplados a un metal, tal como hafnio, titanio, vanadio o circonio. Un cocatalizador, tal como metilalumoxano oligomérico, se usa frecuentemente para promover la actividad catalítica del catalizador. Al variar el componente metálico y los sustituyentes en el ligando ciclopentadienilo, se pueden producir una gama de productos poliméricos con pesos moleculares que varían de 200 a más de 1 000 000 y distribuciones de peso molecular de 1,0 a 15. Típicamente, la distribución del peso molecular de un polímero catalizado por metaloceno es menor que 3, y se considera que dicho polímero es un polímero con 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 sitio químico estable simple, en lugar de una mezcla de sitios, como se describió anteriormente sobre los catalizadores Ziegler-Natta convencionales. El sistema resultante está compuesto por catalizadores que tienen actividad y selectividad singulares. Por este motivo, los sistemas catalizadores de metaloceno frecuentemente se denominan "de sitio simple" debido a su naturaleza homogénea. Los polímeros producidos mediante dichos sistemas frecuentemente se denominan resinas de sitio simple en la técnica.

Con la llegada de los catalizadores de coordinación para la polimerización del etileno, se redujo sustancialmente el grado de ramificación de cadena larga en un polímero de etileno, tanto para los polímeros de etileno Ziegler-Natta tradicionales, como para los polímeros de etileno catalizados por metaloceno más nuevos. Ambos, particularmente los copolímeros de metaloceno, son polímeros lineales o polímeros sustancialmente lineales con un nivel limitado de ramificación de cadena larga. Estos polímeros son relativamente difíciles de procesar fundidos cuando la distribución de peso molecular es menor que 3,5. Por lo tanto, parece existir un dilema, los polímeros con una distribución de peso molecular amplia son más fáciles de procesar, pero carecen de atributos en estado sólido deseables, que de cualquier otra manera están disponibles con los copolímeros catalizados por metaloceno. En cambio, los polímeros

lineal o sustancialmente lineales catalizados por un catalizador de metalloceno tienen propiedades físicas deseables en estado sólido y, sin embargo, carecen de la capacidad de procesamiento deseado cuando se funden.

5 Se ha observado que la introducción de ramificaciones de cadena larga en copolímeros de olefina sustancialmente lineales mejora las características de procesamiento de los polímeros. Esto se ha hecho usando polímeros catalizados por metalloceno, donde se producen cantidades significativas de extremos de cadena olefínicamente insaturados durante la reacción de polimerización. Las cadenas poliméricas olefínicamente insaturadas se pueden convertir en "macromonómeros" o "macrómeros" y se pueden reinsertar con otros monómeros copolimerizables para formar copolímeros ramificados. Sin embargo, los niveles de ramificación de cadena larga que se pueden alcanzar con los métodos conocidos hasta ahora no son tan altos como los observados en LDPE, producido mediante 10 polimerización por radicales libres. Otra limitación con las composiciones de polietileno existentes es que, aunque se puede mejorar la capacidad de procesamiento, la facilidad de procesamiento en estado fundido o el aumento de las propiedades de comportamiento pseudoplástico con la introducción de ramificación de cadena larga en los polímeros, la distribución del peso molecular tiende a aumentar con el aumento de la ramificación.

15 Hasta ahora, se puede lograr una capacidad de procesamiento mejorada al combinar componentes de copolímero de polietileno con diferente peso molecular o introducir un nivel limitado de ramificación en los polímeros de polietileno. Por consiguiente, se ha enseñado generalmente que las ventajas de la distribución de peso molecular estrecha obtenidas por la catálisis con metalloceno se deben sacrificar, al menos en parte, si se desea una capacidad de procesamiento mejorada. Por estos motivos, se necesita un proceso de polimerización que pueda producir un polímero con características de procesamiento en estado fundido similares o mejores que las de LDPE, 20 mientras exhibe propiedades en estado sólido comparables a las de un polímero catalizado por metalloceno.

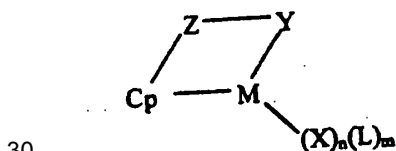
Compendio de la invención

Realizaciones de la invención proporcionan un proceso para producir un polímero de olefina, que comprende:

poner en contacto uno o más monómeros olefínicos en presencia de al menos un catalizador de alto peso molecular y al menos un catalizador de bajo peso molecular en un reactor simple; y

25 llevar a cabo la polimerización de los monómeros olefínicos en el reactor en condiciones de polimerización para obtener un polímero de olefina, en donde las condiciones de polimerización son a una temperatura que varía de -50 hasta 250 °C y una presión que varía de atmosférica hasta 1013250,1 kPa (10000 atm)

en donde el catalizador de alto peso molecular y el catalizador de bajo peso molecular incluyen cada uno un compuesto de fórmula:



35 en donde M es un metal de grupo 3, 4-10, o la serie de lantánidos de la tabla periódica de elementos; Cp* es un grupo ciclopentadienilo o ciclopentadienilo sustituido, Z es un resto que comprende boro, un miembro del grupo 14 de la tabla periódica de elementos, o azufre u oxígeno, y tiene hasta 40 átomos distintos de hidrógeno, y opcionalmente Cp* y Z juntos forman un sistema de anillo fusionado; X independientemente en cada instancia es un grupo ligando aniónico, dicho X tiene hasta 30 átomos distintos de hidrógeno; n es 2 menos que la valencia de M cuando Y es aniónico, o 1 menos que la valencia de M cuando Y es neutro; L independientemente en cada instancia es un grupo ligando de base de Lewis neutra, dicho L tiene hasta 30 átomos distintos de hidrógeno; m es 0, 1, 2, 3 o 4; e Y es un grupo ligando aniónico o neutro unido a Z y M comprende nitrógeno, fósforo, oxígeno o azufre y tiene hasta 40 átomos distintos de hidrógeno, opcionalmente Y y Z forman juntos un sistema de anillo fusionado;

40 en donde en sustancialmente las mismas condiciones de temperatura, presión y contenido de monómero (incluida la concentración de comonómero), el catalizador de alto peso molecular y el catalizador de bajo peso molecular incorporan sustancialmente el mismo porcentaje molar de comonómeros en el interpolímero resultante; y

45 en donde el catalizador de alto peso molecular produce un polímero con un peso molecular alto M_{wH} a partir de los monómeros en las condiciones de polimerización, y el catalizador de bajo peso molecular produce un polímero con un peso molecular bajo M_{wL} a partir de los mismos monómeros en condiciones de polimerización, donde M_{wH}/M_{wL} es mayor que 1,3;

en donde el polímero de olefina se caracteriza por un R_v según se define a continuación:

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

en donde [vinilo] es la concentración de grupos vinilo en el polímero de olefina expresada en vinilos/1000 átomos de carbono; [vinilideno], [cis] y [trans] son la concentración de los grupos vinilideno, cis y trans en el polímero de olefina expresada en la cantidad de grupos respectivos por 1000 átomos de carbono,

en donde R_v es 0,12 o mayor.

- 5 En algunas realizaciones preferidas, el catalizador de alto peso molecular tiene una relación de reactividad r_1^H y el catalizador de bajo peso molecular tiene una relación de reactividad r_1^L ; r_1^L es aproximadamente 18 o menos.

En algunas realizaciones preferidas, la relación de reactividad del catalizador de alto peso molecular con respecto a la relación de reactividad del catalizador de bajo peso molecular, r_1^H/r_1^L , es entre 0,2 y 5. En otras realizaciones preferidas, r_1^H/r_1^L es entre 0,3 y 3,3. En aún otras realizaciones, r_1^H/r_1^L es entre 0,4 y 2,5, entre 0,5 y 2,0 o entre 0,6 y 1,7. Otras realizaciones del proceso tienen una relación de r_1^H/r_1^L que es entre 0,7 y 1,4, entre 0,8 y 1,3, entre 0,9 y 1,1, o sustancialmente igual a uno.

En algunas realizaciones, el proceso de la invención se caracteriza por un catalizador de alto peso molecular con un R_v^H , y un catalizador de bajo peso molecular con un R_v^L , en donde R_v para cada catalizador se define mediante la siguiente ecuación en términos de un polímero producido por el catalizador, cuando se usa solo:

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

en donde [vinilo] es la concentración de grupos vinilo en el polímero expresada en vinilos/1000 átomos de carbono; [vinilideno], [cis] y [trans] son la concentración de los grupos vinilideno, cis y trans en el polímero expresada en la

cantidad de grupos respectivos por 1000 átomos de carbono, En algunas realizaciones, R_v^L es mayor que R_v^H . En

otras realizaciones, R_v^L es menor que R_v^H . En algunos procesos, R_v^L es 0,12 o mayor, y R_v^H es 0,08 o menor,

20 mientras que en otros R_v^L es 0,12 o mayor, y R_v^H es 0,08 o mayor. En aún otros procesos en donde R_v^L es 0,08 o

menor, y R_v^H es 0,12 o mayor, mientras en otros R_v^L es 0,08 o menor y R_v^H es 0,12 o menor. En algunas realizaciones, los catalizadores de alto peso molecular y bajo peso molecular tiene sustancialmente la misma capacidad de incorporación de comonómeros o similar.

25 Algunos procesos de la invención el peso molecular alto produce un polímero que tiene un peso molecular M_{wH} y el catalizador de bajo peso molecular produce un polímero con un peso molecular M_{wL} y M_{wH}/M_{wL} es mayor que 2. En algunas realizaciones, M_{wH}/M_{wL} está entre 2 y 40. En algunos procesos, el polímero tiene un M_{wH}/M_{wL} que está entre 1,5 y 10. En otras realizaciones, M_{wH}/M_{wL} está entre 1,5 y 8,5. Aún otras realizaciones tienen una relación de M_{wH}/M_{wL} que está entre aproximadamente 2,0 y 7,0 o entre 3,0 y 6,0

30 En procesos particulares, cualquiera o ambos catalizadores de alto peso molecular y bajo peso molecular son un catalizador de sitio simple. En algunas realizaciones, el catalizador de sitio simple es un catalizador de metalloceno o un catalizador de geometría restringida. Algunos catalizadores de sitio simple o geometría restringida tienen un R_v mayor que 0,12. Los catalizadores de geometría restringida adecuados incluyen, pero no se limitan a, (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, (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 y $(C_5Me_4SiMe_2N^1Bu)Ti(\eta^4-1,3\text{-pentadieno})$.

35 En algunas realizaciones, el catalizador de alto peso molecular es (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, (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. Un catalizador de bajo peso molecular adecuado es $(C_5Me_4SiMe_2N^1Bu)Ti(\eta^4-1,3\text{-pentadieno})$.

40 El proceso se puede llevar a cabo como un proceso de disolución continua en el que el polímero de olefina tiene una concentración en estado constante de 15 % o más en peso del contenido del reactor. En algunos procesos de disolución continua, el polímero de olefina comprende etileno con una concentración en estado constante de 3,5 % o menos en peso del contenido del reactor.

45 Algunos monómeros olefínicos adecuados en realizaciones de la invención incluyen etileno, propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, vinil-ciclohexeno, estireno, etilideno norborneno, norbornadieno, 1,5-hexadieno, 1,7-octadieno y 1,9-decadieno.

Algunos procesos proporcionan un polímero de olefina con una estructura similar a un peine. Algunos polímeros con una estructura similar a un peine comprenden polímeros de etileno y al menos una α -olefina, incluidos polímeros de

etileno y al menos una olefina vinilideno. Otros polímeros comprenden etileno y al menos una diolefina. Aún otros polímeros comprenden un copolímero de etileno/propileno, copolímero de etileno/1-buteno, copolímeros de etileno/1-hexeno, etileno/estireno, etileno/1-octeno o terpolímero de etileno/propileno/dieno.

5 En algunas realizaciones, el proceso proporciona un homopolímero, tal como polipropileno, polibuteno o poliestireno. Algunos homopolímeros tienen al menos 3 ramificaciones de cadena larga por 1000 carbonos.

Algunos polímeros tienen una resistencia en estado fundido de aproximadamente 5 cN a 190 °C. Algunos polímeros se pueden producir como una película con una contracción CD de al menos 20 %. Algunas realizaciones proporcionan un polímero con una fracción de alto peso molecular y una fracción de bajo peso molecular. En algunas realizaciones, la fracción de alto peso molecular comprende de 0 a 100 por ciento en peso de la composición. En otras realizaciones, la fracción de bajo peso molecular comprende de 0 a 100 por ciento en peso de la composición.

Otras realizaciones describen un proceso para producir un homopolímero o interpolímero de olefina C₂₋₂₀, que comprende:

alimentar continuamente una o más olefinas C₂₋₂₀ en el reactor;

15 alimentar continuamente el catalizador de bajo peso molecular en el reactor a una velocidad fija;

alimentar continuamente el catalizador de alto peso molecular en el reactor en condiciones de polimerización, en donde las condiciones de polimerización son a una temperatura que varía de -50 a 250 °C y una presión que varía de atmosférica a 1013250,1 kPa (10000 atm), en donde en sustancialmente las mismas condiciones de temperatura, presión y contenido de monómero (incluida la concentración de comonómero), el catalizador de alto peso molecular y el catalizador de bajo peso molecular incorporan sustancialmente el mismo porcentaje molar de comonómeros en el interpolímero resultante y la relación entre el peso molecular del polímero producido por el catalizador de alto peso molecular y el peso molecular del polímero producido mediante el catalizador de bajo peso molecular, M_{wH}/M_{wL} está en el intervalo de 4,0 a 40; y

recuperar el producto polimérico.

25 En algunas realizaciones, alimentar continuamente el catalizador de bajo peso molecular en el reactor comprende alimentar el catalizador de bajo peso molecular a una primera velocidad para producir un polímero con un índice de fusión mayor o igual que aproximadamente el doble de un índice de fusión diana; y alimentar continuamente el catalizador de alto peso molecular en el reactor comprende alimentar el catalizador de alto peso molecular a una segunda velocidad para ajustar el índice de fusión del polímero para producir un producto polimérico con el índice de fusión diana.

Algunas realizaciones opcionalmente pueden incluir, además, agregar un cocatalizador de activación en el primer reactor para formar el contenido del primer reactor, poner en contacto etileno y opcionalmente una o más α -olefinas, un catalizador Ziegler-Natta o de cromo, y opcionalmente un cocatalizador de activación en un segundo reactor para formar el contenido del segundo reactor y proceder a la mezcla del contenido del primer reactor con el contenido del segundo reactor.

35 En algunas realizaciones del proceso, el primer reactor se conecta con el segundo reactor en paralelo para que la mezcla se produzca en un tercer reactor. En otras realizaciones, el primer reactor se conecta con el segundo reactor en serie, mientras que en otras el contenido del primer reactor se introduce secuencialmente en el segundo reactor.

40 En algunas realizaciones, dichos procesos se llevan a cabo en condiciones de polimerización de disolución continua. En algunas realizaciones, el segundo reactor se pone en funcionamiento en condiciones de polimerización de disolución continua. En algunas realizaciones, el etileno tiene una concentración en estado constante de 3,5 % o menos en peso del contenido del primer reactor, 2,5 % o menos en peso del contenido del reactor o 2,0 % o menos en peso del contenido del primer reactor. En ciertos procesos, el primer reactor tiene un polímero con una concentración en estado constante de 15 % o más en peso del contenido del primer reactor, 18 % o más en peso del contenido del reactor o 20 % o más en peso del contenido del reactor.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 muestra las estructuras químicas de diversos catalizadores adecuados para realizaciones de la invención.

50 La Figura 2 compara la reología de los interpolímeros según realizaciones de la invención y LDPE: La Figura 2A es un gráfico de viscosidad de corte como una función de la velocidad de corte en el intervalo de 0,1 a 100 1/s; y la Figura 2B es un gráfico de la viscosidad de corte como una función de la velocidad de corte en el intervalo de 10 a 100 1/s.

La Figura 3 es un gráfico de datos de resistencia en estado fundido para los polímeros de la Figura 2.

La Figura 4 es un gráfico de datos de resistencia al sellado térmico para los polímeros de la Figura 2.

La Figura 5 es un gráfico de datos de adherencia en caliente para los polímeros de la Figura 2.

La Figura 6 muestra un espectro GPC y sus picos desconvolucionados para un interpolímero de etileno/1-octeno producido según una realización de la invención.

5 Descripción de realizaciones de la invención

Realizaciones de la invención proporcionan un nuevo proceso para producir polímeros de olefina con capacidad de procesamiento y características físicas deseadas. El proceso comprende poner en contacto uno o más monómeros o comonómeros olefínicos en presencia de al menos un catalizador de alto peso molecular y al menos un catalizador de bajo peso molecular en un reactor de polimerización simple; y llevar a cabo la polimerización de los comonómeros olefínicos en el reactor para obtener un polímero de olefina. Preferiblemente, el catalizador de alto peso molecular y el catalizador de bajo peso molecular tienen la capacidad de incorporar una cantidad sustancialmente similar de comonómeros en el polímero producido.

El término "polímero", según se usa en la presente memoria, se refiere a un compuesto macromolecular preparado al polimerizar monómeros del mismo tipo o diferente. Un polímero se refiere a homopolímeros, copolímeros, terpolímeros, interpolímeros, etc. El término "interpolímero" usado en la presente memoria se refiere a polímeros preparados mediante la polimerización de al menos dos tipos de monómeros o comonómeros. 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 diferentes de monómeros o comonómeros) y tetrapolímeros (que normalmente se refiere a polímeros preparados a partir de cuatro tipos diferentes de monómeros o comonómeros) y similares. El término "monómero" o "comonómero" se refiere a cualquier compuesto con un resto polimerizable que se agrega a un reactor para producir un polímero. "Polímero catalizado por metaloceno" usado en la presente memoria se refiere a cualquier polímero que se produce en presencia de un catalizador de metaloceno o un catalizador de geometría restringida. El término "metaloceno" según se usa en la presente memoria se refiere a un compuesto que contiene metal que tiene al menos un grupo ciclopentadienilo sustituido o insustituido unido al metal.

Un catalizador de alto peso molecular se define con respecto a un catalizador de bajo peso molecular. Un catalizador de alto peso molecular se refiere a un catalizador que produce un polímero con un peso molecular promedio en peso alto M_{wH} a partir de los comonómeros de elección en un conjunto de condiciones de polimerización dadas, mientras que un catalizador de bajo peso molecular se refiere a un catalizador que produce un polímero con un peso molecular promedio en peso bajo M_{wL} a partir de los mismos comonómeros en sustancialmente las mismas condiciones de polimerización. Por lo tanto, los términos "catalizador de bajo peso molecular" y "catalizador de alto peso molecular" usados en la presente memoria no hacen referencia al peso molecular de un catalizador; sino que se refieren a la capacidad del catalizador para producir un polímero con un peso molecular bajo o alto. Preferiblemente, la relación entre el alto peso molecular y el bajo peso molecular, es decir, M_{wH}/M_{wL} es mayor que 1,3. Generalmente, la relación M_{wH}/M_{wL} está en el intervalo de 1,5 a 60, preferiblemente, en el intervalo de 1,5 a 40, aún más preferiblemente, de 1,5 a 15, y lo más preferiblemente, de 1,5 a 15. En algunas realizaciones, la relación es de 3,0 a 15,0, más preferiblemente, de 3,0 a 10,0 y, lo más preferiblemente, de 3,0 a 6,0. En otras realizaciones, la relación M_{wH}/M_{wL} puede ser mayor que 60 (p. ej., 70, 80, 90, o incluso 100), pero generalmente se prefiere menos.

Las condiciones de polimerización generalmente se refieren a la temperatura, presión, contenido de monómeros (incluida la concentración de comonómeros), concentración de catalizador, concentración de cocatalizador, concentración de activador, etc., que influyen sobre el peso molecular del polímero producido. El peso molecular promedio en peso (M_w) de un homopolímero, copolímero u otro interpolímero se puede medir mediante cromatografía de permeación en gel según se describe en la patente estadounidense n.º 5.272.236. Para los polímeros o interpolímeros de etileno, un método para determinar el peso molecular es medir el índice de fusión según la Condición de ASTM D-1238 190 °C/2,16 kg (conocida anteriormente como la "Condición E" y también como "I₂"). Generalmente, el índice de fusión I_2 está relacionado inversamente con el peso molecular de un polímero de etileno. Cuanto mayor es el peso molecular, menor es el índice de fusión I_2 , aunque la relación no es necesariamente lineal. Otra medición que se usa para caracterizar el peso molecular de los polímeros de etileno implica medir el índice de fusión con un peso más alto según la Condición de ASTM D-1238 190 °C/10 kg (conocida anteriormente como la "Condición N" y también como "I₁₀"). De manera similar, el índice de fusión I_{10} está relacionado inversamente con el peso molecular de un polímero de etileno.

Debido a las diferencias en el peso molecular intrínsecas en el polímero producido mediante los catalizadores de peso molecular alto y bajo elegidos, el polímero producido mediante los dos catalizadores en un reactor simple tiene una fracción de alto peso molecular y una fracción de bajo peso molecular. Dicho fenómeno se denomina en la presente memoria a continuación "división polimérica". Una división polimérica se define como la fracción de peso del componente polimérico de alto peso molecular en un polímero con dicha división. La fracción relativa del componente de alto peso molecular se puede medir al desconvolucionar un pico de cromatografía de permeación en gel ("GPC", por sus siglas en inglés). Una característica del proceso descrito en la presente memoria es que la

división polimérica se puede variar de 0 a 100 % al ajustar la relación entre el catalizador de alto peso molecular y el catalizador de bajo peso molecular. Dado que cualesquiera dos catalizadores pueden exhibir eficacia catalítica diferente en un conjunto dado de condiciones de proceso de polimerización, la división polimérica puede no corresponder directamente a la relación molar de los dos catalizadores.

- 5 Un catalizador de alto peso molecular y un catalizador de bajo peso molecular se determinan en relación entre sí. No se sabe si un catalizador es un catalizador de alto peso molecular o un catalizador de bajo peso molecular hasta que se selecciona también otro catalizador. Por lo tanto, los términos "alto peso molecular" y "bajo peso molecular" usados en la presente memoria en referencia a un catalizador son meramente términos relativos y no abarcan ningún valor absoluto con respecto al peso molecular de un polímero. Después de que se selecciona un par de catalizadores, se puede determinar con facilidad cuál es el catalizador de alto peso molecular mediante el siguiente procedimiento: 1) seleccionar al menos un monómero que se puede polimerizar mediante los catalizadores elegidos; 2) producir un polímero a partir del(de los) monómero(s) seleccionado(s) en un reactor simple que contiene uno de los catalizadores seleccionados en condiciones de polimerización preseleccionadas; 3) producir otro polímero a partir del(de los) mismo(s) monómero(s) en un reactor simple que contiene el otro catalizador en condiciones de polimerización sustancialmente iguales; y 4) medir el índice de fusión I_2 para los respectivos interpolímeros. El catalizador que produce un I_2 más bajo es el catalizador con el peso molecular más alto. En cambio, el catalizador que produce un I_2 alto es el catalizador con el peso molecular más bajo. Mediante el uso de esta metodología, se puede calificar a una pluralidad de catalizadores en función del peso molecular de los polímeros que se pueden producir en sustancialmente las mismas condiciones. De este modo, se pueden seleccionar tres, cuatro, cinco, seis o más catalizadores según su capacidad de peso molecular y usar estos catalizadores simultáneamente en un reactor de polimerización simple para producir polímeros con estructuras y propiedades adaptadas.

- En algunas realizaciones, los catalizadores de alto peso molecular y los catalizadores de bajo peso molecular se seleccionan de manera tal que tengan la capacidad de incorporar una cantidad sustancialmente similar de comonómeros en el polímero. En otras palabras, en sustancialmente las mismas condiciones de temperatura, presión y contenido de monómero (incluida la concentración de comonómero), cada catalizador incorpora sustancialmente el mismo porcentaje molar de comonómeros en el interpolímero resultante. Un modo de cuantificar "sustancialmente el mismo" porcentaje molar de comonómeros o "sustancialmente similar" es el siguiente: cuando un primer catalizador incorpora menos de 5 % mol. de comonómeros en un conjunto de condiciones de polimerización, un segundo catalizador incorpora el mismo porcentaje molar de comonómeros dentro de 2 % mol. Por ejemplo, si el primer catalizador incorporase 4 % mol. de 1-octeno en una copolimerización de etileno-1-octeno, entonces el segundo catalizador exhibiría sustancialmente la misma incorporación de comonómero si produjera un interpolímero con 2,0 % mol. a 6,0 % mol. de octeno en sustancialmente las mismas condiciones de polimerización de temperatura, presión, concentración de comonómero y tipo de comonómero. Para un catalizador con 5 % mol. a 10 % mol. de incorporación de comonómero, el intervalo para "sustancialmente la misma incorporación de comonómero" para un segundo catalizador está dentro de 3 % mol. de incorporación de comonómero. Para un catalizador con 10 % mol. a 20 % mol., el intervalo para "sustancialmente la misma incorporación de comonómero" estaría dentro de 4 % mol. Para un catalizador que incorpora 20 % mol. o más comonómeros, el intervalo para "sustancialmente la misma incorporación de comonómero" para otro catalizador estaría dentro de 6 % mol.

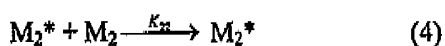
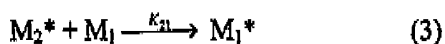
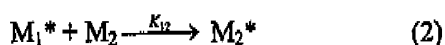
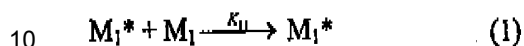
- En el caso de un homopolímero de olefina, se considera que dos catalizadores tienen "sustancialmente la misma incorporación de comonómero" si los dos catalizadores, en condiciones de reacción equivalentes a las condiciones usadas para producir un homopolímero, pero que difieren en que si se usa 1-octeno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

- La incorporación de comonómeros se puede medir mediante muchas técnicas que se conocen en la técnica. Otra técnica que se puede emplear es espectroscopía de NMR (siglas en inglés para "resonancia magnética nuclear") ^{13}C , un ejemplo de esta se describe para la determinación del contenido de comonómeros para los copolímeros de etileno/alfa-olefina en Randall (Journal of Macromolecular Science, Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics, C29 (2 & 3), 201 - 317 (1989)). El procedimiento básico para determinar el contenido de comonómeros de un interpolímero de olefina implica obtener el espectro de NMR ^{13}C en condiciones donde la intensidad de los picos correspondientes a los diferentes carbonos en la muestra es directamente proporcional a la cantidad total de núcleos contribuyentes en la muestra. Los métodos para garantizar esta proporcionalidad se conocen en la técnica e implican permitir suficiente tiempo para la relajación después de un impulso, el uso de técnicas de desacoplamiento controlado, agentes de relajación y similares. La intensidad relativa de un pico o grupo de picos se obtiene en la práctica a partir su integral generada por ordenador. Después de obtener el espectro e integrar los picos, se asignan aquellos picos asociados con el comonómero. Esta asignación se puede hacer tomando como referencia espectros o literatura conocida, o mediante síntesis y análisis de compuestos modelo, o mediante el uso de un comonómero etiquetado isotópicamente. El % mol. del comonómero se puede determinar mediante la relación entre las integrales correspondientes a la cantidad de moles de comonómero y las integrales correspondientes a la cantidad de moles de todos los monómeros en el interpolímero, según se describe en Randall, por ejemplo.

Se sabe en la técnica que los catalizadores para la polimerización de olefina pueden cambiar en 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 mayoría de los catalizadores de sitio simple y metalloceno para incorporar alfa olefinas superiores en una copolimerización de etileno/alfa olefina disminuye al aumentar la temperatura de polimerización. En otras palabras, la relación de reactividad r_1 generalmente aumenta con el aumento de la temperatura de polimerización.

- 5 Las relaciones de reactividad de los metallocenos se obtienen en general mediante métodos conocidos, por ejemplo, según 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 relaciones de reactividad el modelo de copolimerización más ampliamente usado se basa en las siguientes ecuaciones:



- 15 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 polimérica creciente a la cual el monómero i se ha acoplado más recientemente.

- 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 con la que una unidad etileno se inserta en una cadena polimérica creciente en la que la unidad monomérica insertada anteriormente fue también etileno. Las relaciones de reactividad son las siguientes: $r_1=k_{11}/k_{12}$ 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 del catalizador, donde el último monómero polimerizado es un etileno (k_{1x}) o propileno (k_{2x}).

- Debido a que el cambio en r_1 con temperatura puede variar de catalizador en catalizador, se apreciará que el término "sustancialmente la misma incorporación de comonómero" se refiere a catalizadores que se comparan a las mismas o sustancialmente las mismas condiciones de polimerización, especialmente en relación con la temperatura de polimerización. Por lo tanto, un par de catalizadores pueden no poseer "sustancialmente la misma incorporación de comonómero" a una temperatura de polimerización baja, pero pueden poseer "sustancialmente la misma incorporación de comonómero" a una temperatura más alta y viceversa. A los efectos de la presente 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 diferentes cocatalizadores o activadores pueden tener un efecto sobre la cantidad de incorporación de comonómero en una copolimerización de olefina, se apreciará que "sustancialmente la misma incorporación de comonómero" se refiere a catalizadores que se comparan usando el(los) mismo(s) o sustancialmente el(los) mismo(s) cocatalizador(es) o activador(es). Por lo tanto, a los efectos de la presente invención, se debe llevar a cabo una prueba para determinar si dos o más catalizadores tienen "sustancialmente la misma incorporación de comonómero" o no, donde para cada catalizador se usa el mismo método de activación para cada catalizador, y la prueba se debe llevar a cabo a la misma temperatura, presión y contenido de monómero (incluida la concentración de comonómero) de polimerización que se usa en el proceso de la presente invención cuando los catalizadores individuales se usan juntos.

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

- 45 Aunque r_1 puede tener cualquier valor, preferiblemente debe ser 18 o menor. Por ejemplo, r_1 puede ser aproximadamente 15, 10, 5 o 1. Generalmente, una r_1 más baja indica una capacidad de incorporación de comonómero más alta para el catalizador. En cambio, una r_1 más alta generalmente indica una capacidad de incorporación de comonómero más baja para el catalizador (es decir, una tendencia más alta a producir un homopolímero). Por lo tanto, si se desea producir un copolímero con una división de densidad mínima, sería preferible usar al menos dos catalizadores con r_1 sustancialmente similar o idéntica, cada una menor que 18. Por otro lado, cuando se desea producir una combinación de homopolímeros y copolímeros con una división de densidad significativa, sería preferible emplear al menos dos catalizadores con r_1 sustancialmente distintas, donde al menos una puede ser mayor que 18.

- 55 Según se describió anteriormente, aunque se prefiere seleccionar un catalizador de alto peso molecular y un catalizador de peso molecular más bajo con capacidad de incorporación de comonómero sustancialmente similar, se

pueden usar catalizadores con capacidad de incorporación de comonomero diferente o sustancialmente distinta en realizaciones de la invención. Cuando dos catalizadores tienen capacidad de incorporación de comonomero sustancialmente similar, el interpolímero producido tiene una división de densidad mínima, es decir, variaciones de densidad de una cadena polimérica a la otra. En cambio, cuando dos catalizadores tienen una capacidad de incorporación de comonomero diferente o sustancialmente distinta, el interpolímero producido mediante estos dos catalizadores tiene una división de densidad sustancial. Dicha división de densidad tiene un impacto directo sobre las características físicas del interpolímero. Generalmente, para muchas aplicaciones, es más deseable producir un interpolímero con una división de densidad mínima.

Ramificación de cadena larga

Los interpolímeros producidos según algunas realizaciones de la invención tienen niveles relativamente altos de ramificaciones de cadena larga ("LCB", por sus siglas en inglés). La ramificación de cadena larga se forma en los nuevos interpolímeros descritos en la presente memoria por medio de la reincorporación de cadenas poliméricas terminadas en vinilo. De este modo, la distribución de la longitud de las LCB se corresponde con la distribución del peso molecular de las moléculas poliméricas terminadas en vinilo dentro de la muestra de polímero. Las ramificaciones de cadena larga a los efectos de la presente invención representan las ramificaciones formadas por la reincorporación de macrómeros terminados en vinilo, no las ramificaciones formadas por la incorporación de los comonomeros. La cantidad de átomos de carbono en las ramificaciones de cadena larga puede variar de cuatro, cinco, seis o siete a varios miles, dependiendo de las condiciones de polimerización. El nivel de LCB se refiere a la cantidad de ramificaciones de cadena larga por 1000 átomos de carbono. Típicamente, el nivel de LCB en los interpolímeros es 0,02 ramificación/1000 carbonos o mayor. Algunos interpolímeros pueden tener 0,05 a 1 LCB/1000 carbonos, o incluso 0,05 a 3 LCB/1000 carbonos, mientras que otros interpolímeros pueden tener 0,1 LCB/1000 carbonos hasta 10 LCB/1000 carbonos. Aún otros interpolímeros pueden tener LCB que superan 10/1000 carbonos. La presencia de un nivel más alto de LCB puede tener efectos beneficiosos. Por ejemplo, se observa que un interpolímero de etileno con LCB posee capacidad de procesamiento mejorada, tal como comportamiento pseudoplástico y fractura por fusión retardada, según se describe en la patente estadounidense n.º 5.272.236. Se espera que un nivel más alto de LCB en un interpolímero pueda mejorar adicionalmente la capacidad de procesamiento en estado fundido.

Para algunas de las realizaciones de la presente invención, los polímeros se pueden describir como con una estructura de LCB "similar a un peine". A los efectos de la presente invención, una estructura de LCB "similar a un peine" se refiere a la presencia de niveles significativos de moléculas poliméricas 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 menor que aproximadamente un tercio de la cadena principal polimérica en promedio se consideran que son relativamente cortas a los efectos de la presente invención. Por ejemplo, un polímero que comprende moléculas individuales que tienen una cadena principal de aproximadamente 5000 carbonos en promedio y 3 ramificaciones de cadena larga de aproximadamente 500 carbonos cada una en promedio tendría una estructura "similar a un peine".

Los interpolímeros producidos según algunas realizaciones de la invención son únicos en los siguientes modos: difieren con respecto a LDPE en que tienen una distribución de peso molecular relativamente estrecha y una estructura de ramificación de cadena larga controlada; por otro lado, difieren de un polímero catalizado por metaloceno típico en que su capacidad de procesamiento es mejor. Por lo tanto, algunos de los interpolímeros zanján la brecha entre LDPE y los polímeros catalizados por metaloceno disponibles actualmente.

Se conocen diversos métodos para determinar la presencia de ramificaciones de cadena larga. Por ejemplo, se puede determinar una ramificación de cadena larga para algunos de los interpolímeros de la invención descritos en la presente memoria mediante el uso de espectroscopía de resonancia magnética nuclear (NMR) ^{13}C y de forma limitada, p. ej., para homopolímeros de etileno y para ciertos copolímeros, y se puede cuantificar usando el método de Randall, (*Journal of Macromolecular Science, Rev. Macromol. Chem. Phys.*, C29 (2&3), p. 285-297). Aunque la espectroscopía de resonancia magnética nuclear ^{13}C convencional no puede determinar la longitud de una ramificación de cadena larga que supera 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 comonomero se superponen completamente con las resonancias ^{13}C de las ramificaciones de cadena larga, el comonomero o los otros monómeros (tales como etileno) se pueden etiquetar isotópicamente para que la LCB se pueda distinguir del comonomero. Por ejemplo, un copolímero de etileno y 1-octeno se puede preparar usando un etileno etiquetado con ^{13}C . En este caso, las resonancias de LCB asociadas con la incorporación de macrómeros tendrán una intensidad significativamente aumentada y exhibirán acoplamiento a carbonos ^{13}C cercanos, mientras que las resonancias de octeno no estarán aumentadas.

Otros métodos incluyen la técnica descrita en la patente estadounidense n.º 4.500.648, que enseña que la frecuencia de ramificación de cadena larga ("LCBF", por sus siglas en inglés) se puede representar por la ecuación $\text{LCBF} = b/M_w$ en donde b es la cantidad promedio en peso de ramificaciones de cadena larga por molécula y M_w es el peso molecular promedio en peso. Los promedios de peso molecular y las características de ramificación de cadena larga se determinan mediante cromatografía de permeación en gel y métodos de viscosidad intrínseca,

respectivamente.

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 permeación en gel acoplada con un detector de difusión de luz láser con ángulo bajo (GPC-LALLS, por sus siglas en inglés) y cromatografía de permeación en gel acoplada con un detector viscosímetro diferencial (GPC-DV, por sus siglas en inglés). El uso de estas técnicas para la detección de ramificación de cadena larga y las teorías subyacentes se han documentado bien en la literatura. Véase, *p. ej.*, Zimm, G.H. and Stockmayer, W.H., J. Chem. Phys., 17, 1301 (1949) y Rudin, A., Modern Methods of Polymer Characterization, John Wiley & Sons, Nueva York (1991) págs. 103-112. Aún otro método para determinar la ramificación de cadena larga es usar GPC-FTIR como lo describen Markel, E.J., et al. Macromolecules, 2000, 33, 8541-48 (2000).

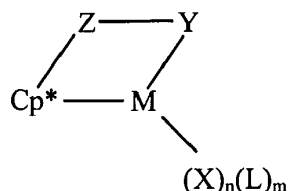
La formación de ramificaciones de cadena larga depende de varios factores que incluyen, pero no se limitan a, concentración de monómeros (o comonómeros), temperatura del reactor, presión, concentración de polímero y el(los) catalizador(es) usado(s). En general, se puede obtener un nivel más alto de ramificación de cadena larga cuando se lleva a cabo una reacción de polimerización a una temperatura más alta, una concentración de comonómero más baja, una concentración de polímero más alta y el uso de catalizadores que pueden generar un porcentaje relativamente alto de grupos terminales vinilo y que tienen una capacidad de incorporación de comonómeros relativamente alta (es decir, r_1 más baja). En cambio, se puede obtener un nivel más bajo de ramificación de cadena larga cuando se lleva a cabo una reacción de polimerización a una temperatura más baja, una concentración de comonómero más alta, una concentración de polímero más baja y el uso de catalizadores que pueden generar un porcentaje relativamente bajo de grupos terminales vinilo y que tienen una capacidad de incorporación de comonómeros relativamente baja (es decir, r_1 más alta).

Catalizadores:

Cualquier catalizador que es capaz de copolimerizar uno o más monómeros de olefina para producir un interpolímero u homopolímero se puede usar en realizaciones de la invención. Para ciertas realizaciones, preferiblemente se deben cumplir ciertos 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 sitio simple (tanto catalizadores de metaloceno como catalizadores de geometría restringida), catalizadores de múltiples sitios (catalizadores Ziegler-Natta) y variaciones de estos. Incluyen cualesquiera catalizadores conocidos y actualmente desconocidos para la polimerización de olefina. Se entenderá que el término "catalizador", según se usa en la presente memoria, se refiere a un compuesto que contiene metal que se usa, junto con un cocatalizador de activación, para formar un sistema catalizador. El catalizador, según se usa en la presente memoria, está normalmente catalíticamente inactivo en ausencia de un cocatalizador u otra técnica de activación. Sin embargo, no todos los catalizadores adecuados están 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 estadounidenses n.º 5.064.802, n.º 5.132.380, n.º 5.703.187, n.º 6.034.021, EP 0 468 651, EP 0 514 828, WO 93/19104 y WO 95/00526. Otra clase adecuada de catalizadores son los catalizadores de metaloceno descritos en las patentes estadounidenses n.º 5.044.438; n.º 5.057.475; n.º 5.096.867; y n.º 5,324,800. Cabe señalar que los catalizadores de geometría restringida se pueden considerar catalizadores de metaloceno, y ambos frecuentemente se denominan en la técnica catalizadores de sitio simple.

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

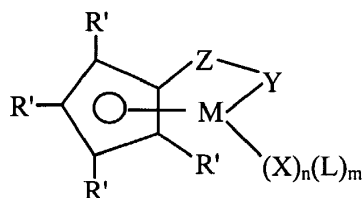


Fórmula I

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

Y Z forman juntos un sistema de anillo fusionado.

También se pueden seleccionar catalizadores adecuados de los complejos de coordinación de metales correspondientes a la fórmula:



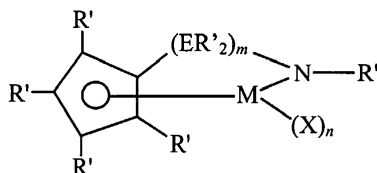
Fórmula II

- 5 en donde R' en cada instancia se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo, arilo, sililo, germilo, ciano, halo y combinaciones de estos que tienen hasta 20 átomos distintos de hidrógeno; X en cada instancia se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidruro, halo, alquilo, arilo, sililo, germilo, ariloxi, alcoxi, amida, siloxi y combinaciones de estos que tienen hasta 20 átomos distintos de hidrógeno; L independientemente en cada instancia es un ligando base de Lewis neutro que tiene hasta 30 átomos distintos de hidrógeno; Y es -O-, -S-, -NR*-, -PR*-, o un ligando donante de electrones doble neutro que se selecciona del grupo que consiste en OR*, SR*, NR*₂, PR*₂; M, n y m son según se definieron anteriormente; y Z es SiR*₂, CR*₂, SiR*₂SiR*₂, CR*₂CR*₂, CR*=CR*, CR*₂SiR*₂, GeR*₂, BR*, BR*₂; en donde: R* en cada instancia 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 estos, o dos o más grupos R* de Y, Z, o ambos Y e Z forman un sistema de anillo fusionado.

Cabe señalar que, aunque la fórmula I y las siguientes fórmulas indican una estructura monomérica para los catalizadores, el complejo puede existir como un dímero u oligómero superior.

- Además, preferiblemente, al menos uno de R', Z o R* es un resto donante de electrones. Por lo tanto, muy preferiblemente Y es un grupo que contiene nitrógeno o fósforo correspondiente a la fórmula -N(R''')-o -P(R''')-, en donde R''' es alquilo C₁₋₁₀ o arilo, es decir, un grupo amido o fosfido.

Se pueden seleccionar catalizadores adicionales de los compuestos de amidosilano o amidoalcanodiilo correspondientes a la fórmula:



Fórmula III

- en donde: M es titanio, circonio o hafnio, unido en un modo de unión η^5 al grupo ciclopentadienilo; R' en cada instancia se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, sililo, alquilo, arilo y combinaciones de estos que tienen hasta 10 átomos de carbono o silicio; E es silicio o carbono; X en cada instancia es independientemente 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.

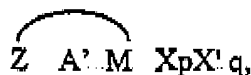
- Los ejemplos de los compuestos de coordinación de metales indicados anteriormente incluyen, pero no se limitan a, compuestos en los que el R' en el grupo amido es metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, (incluidos isómeros), norbornilo, bencilo, fenilo, etc.; el grupo ciclopentadienilo es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

- Los compuestos específicos incluyen, pero no se limitan a, (tercbutilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)-1,2-etanodiilcirconio dimetilo, (terc-butilamido) (tetrametil- η^5 -ciclo penta dienil)-1,2-etanodiiltitanio dimetilo, (metilamido) (tetrametil- η^5 -ciclopenta dienil)-1,2-etanodiilcirconio dicloruro, (metilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopenta dienil)-1,2-etano diiltitanio dicloruro, (etilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)-metilenotitanio dicloro, (tertbutilamido)difenil(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)-silano circonio dibencilo, (bencilamido)dimetil-(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil) ilanotitaniodicloruro, fenilfosfido)dimetil(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil) silano circonio dibencilo, y similares.

Otra clase adecuada de catalizadores son complejos de metal que contienen indenilo sustituido según se describen en las patentes estadounidenses n.º 5.965.756 y n.º 6.015.868 que se incorporan por referencia en la presente

memoria en su totalidad. Otros catalizadores se describen en solicitudes copendientes: la solicitud estadounidense n.º de serie 09/230.185; y n.º 09/715.380, y la solicitud provisional estadounidense n.º de serie 60/215.456; n.º 60/170.175 y n.º 60/393.862. Estos catalizadores tienden a tener una capacidad de peso molecular más alta.

Una clase de los catalizadores indicados anteriormente es el metal que contiene indenilo en donde:



Fórmula IV

5

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

A' es un grupo sustituido indenilo sustituido en al menos la 2 o 3 posición con un grupo seleccionado de hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido con fluoro, hidrocarbilo sustituido con hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido con dialquilamino, sililo, germilo y mezclas de estos, el grupo contiene hasta 40 átomos distintos de hidrógeno, y el A' adicional está unido covalentemente a M por medio de un grupo Z divalente; Z es un resto divalente unido A' y M a través de uniones σ , el Z comprende boro, o un miembro del Grupo 14 de la tabla periódica de elementos, y además comprende nitrógeno, fósforo, azufre u oxígeno; X es un grupo ligando aniónico o dianiónico que tiene hasta 60 átomos exclusivos de la clase de ligandos que son grupos ligando cíclicos, deslocalizados, unidos por π ; X' es independientemente en cada instancia 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.

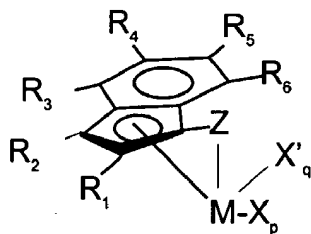
10

15

20

Los complejos indicados anteriormente pueden existir como 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 de este, en donde el agente quelante es un material orgánico, preferiblemente, una base de Lewis neutra, especialmente una trihidrocarbilamina, trihidrocarbilsulfina o derivado halogenado de estos.

Los catalizadores preferidos son complejos correspondientes a la fórmula:



Fórmula V

25

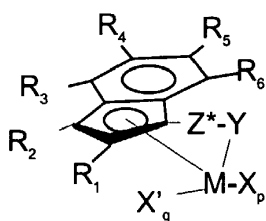
30

35

40

en donde R₁ y R₂ independientemente son grupos seleccionados de hidrógeno, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido por perfluoro, sililo, germilo y mezclas de estos, el grupo contiene hasta 20 átomos distintos de hidrógeno, con la condición de que al menos uno de R₁ o R₂ no sea hidrógeno; R₃, R₄, R₅ y R₆ son independientemente grupos seleccionados de hidrógeno, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido por perfluoro, sililo, germilo y mezclas de estos, el grupo contiene hasta 20 átomos distintos de hidrógeno; M es titanio, circonio o hafnio; Z es un resto divalente que comprende boro, o un miembro del Grupo 14 de la tabla periódica de los elementos, y también comprende nitrógeno, fósforo, azufre u oxígeno, el resto tiene 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)fosfido, hidrocarbilo sulfido y sililo, así como derivados de estos sustituidos por halo-, di(hidrocarbilo)amino-, hidrocarbilo- y di(hidrocarbilo)fosfino, el grupo X tiene hasta 20 átomos distintos de hidrógeno, cuando p es 1, q es cero, M está en el estado de oxidación formal +3 y X es un grupo ligando aniónico estabilizante seleccionado del grupo que consiste en alilo, 2-(N,N-dimetilaminometil)fenilo y 2-(N,N-dimetil)aminobencilo, o M está en el estado de oxidación formal +4, y X es un derivado divalente de un dieno conjugado, M y X juntos forman un grupo metalociclopenteno, y cuando p es 0, q es 1, M está en el estado de oxidación formal +2 y X' es un dieno neutro, conjugado o no conjugado, opcionalmente sustituido con uno o más grupos hidrocarbilo, el X' tiene hasta 40 átomos de carbono y forma un complejo π con M.

Los catalizadores más preferidos son complejos correspondientes a la fórmula:



Fórmula VI

en donde: R_1 y R_2 son hidrógeno o alquilo C_{1-6} , 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 son independientemente hidrógeno o alquilo C_{1-6} ; 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 instancia es independientemente hidrógeno, o un miembro seleccionado de hidrocarbilo, hidrocarbiloxi, sililo, alquilo halogenado, arilo halogenado y combinaciones de estos, el R* tiene 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 de anillo; 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 en cada instancia independientemente metilo o bencilo, cuando p es 1, q es cero, M está en el estado de oxidación formal +3 y X es 2-(N,N-dimetil)aminobencilo; o M está en el estado de oxidación formal +4 y X es 1,4-butadienilo, y cuando p es 0, q es 1, M está en el 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 no simétricos que resultan en la producción de complejos metálicos que son en realidad mezclas de los respectivos isómeros geométricos.

Los ejemplos de catalizadores específicos que se pueden usar en realizaciones de la invención incluyen, pero no se limitan a, los siguientes complejos metálicos:

complejos de 2-metilindenilo:

(t-butilamido)dimetil(η^5 -2-metilindenil)silanotitanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno; (t-butilamido) dimetil(η^5 -2-metilindenil)silanotitanio (II) 1,3-pentadieno; (t-butilamido) dimetil(η^5 -2-metilindenil)silanotitanio (III) 2-(N,N-dimetilamino)bencilo; (t-butilamido) dimetil (η^5 -2-metilindenil)silanotitanio (IV) dimetilo; (t-butilamido)dimetil(η^5 -2-metilindenil)silanotitanio (IV) dibencilo; (n-butilamido)dimetil(η^5 -2-metilindenil) silanotitanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno; (n-butilamido)dimetil(η^5 -2-metilindenil) silanotitanio (II) 1,3-pentadieno; (n-butilamido)dimetil(η^5 -2-metilindenil)silanotitanio (III) 2-(N,N-dimetilamino)bencilo; (n-butilamido)dimetil(η^5 -2-metilindenil)silanotitanio (IV) dimetilo; (n-butilamido)dimetil(η^5 -2-metilindenil)silanotitanio (IV) dibencilo; (ciclododecilamido) dimetil(η^5 -2-metilindenil)silanotitanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno; (ciclododecilamido) dimetil(η^5 -2-metilindenil)silanotitanio (II) 1,3-pentadieno, (ciclododecilamido)dimetil(η^5 -2-metilindenil)silanotitanio (III) 2-(N,N-dimetilamino)bencilo; (ciclododecilamido) dimetil(η^5 -2-metilindenil)silanotitanio (IV) dimetilo; (ciclododecilamido)dimetil(η^5 -2-metilindenil)silanotitanio (IV) dibencilo; (2,4,6-trimetilanilido)dimetil(η^5 -2-metil indenil)silanotitanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno; (2,4,6-trimetilanilido)dimetil(η^5 -2-metilindenil)silanotitanio (II) 1,3-pentadieno; (2,4,6-trimetilanilido)dimetil(η^5 -2-metil indenil)silanotitanio (III) 2-(N,N-dimetilamino)bencilo; (2,4,6-trimetilanilido)dimetil(η^5 -2-metilindenil)silanotitanio (IV) dimetilo; (2,4,6-trimetilanilido)dimetil(η^5 -2-metil indenil)silanotitanio (IV) dibencilo; (1-adamantilamido)dimetil(η^5 -2-metilindenil) silanotitanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno; (1-adamantilamido)dimetil(η^5 -2-metilindenil)silanotitanio (II) 1,3-pentadieno; (1-adamantilamido)dimetil(η^5 -2-metilindenil)silano titanio (IV) dimetilo; (1-adamantilamido)dimetil(η^5 -2-metilindenil)silanotitanio (IV) dibencilo; (t-butilamido)dimetil(η^5 -2-metilindenil)silanotitanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno; (t-butilamido)dimetil(η^5 -2-metilindenil)silanotitanio (II) 1,3-pentadieno; (t-butilamido) dimetil(η^5 -2-metilindenil)silanotitanio (III) 2-(N,N-dimetilamino)bencilo; (t-butilamido) dimetil(η^5 -2-metilindenil)silanotitanio (IV) dimetilo; (t-butilamido)dimetil(η^5 -2-metil indenil)silanotitanio (IV) dibencilo; (n-butilamido)diisopropoxi(η^5 -2-metilindenil) silano titanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno; (n-butilamido)diisopropoxi(η^5 -2-metilindenil) silanotitanio (III) 2-(N,N-dimetilamino)bencilo; (n-butilamido)diisopropoxi(η^5 -2-metilindenil) silanotitanio (IV) dimetilo; (n-butilamido)diisopropoxi(η^5 -2-metilindenil) silanotitanio (IV) dibencilo; (ciclododecilamido)diisopropoxi(η^5 -2-metil indenil)-silanotitanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno; (ciclododecilamido)diisopropoxi(η^5 -2-metil indenil)-silanotitanio (II) 1,3-pentadieno; (ciclododecilamido)diisopropoxi(η^5 -2-metil indenil)-silanotitanio (III) 2-(N,N-dimetilamino)bencilo; (ciclododecilamido)diisopropoxi (η^5 -2-metilindenil)-silanotitanio (IV) dimetilo; (ciclododecilamido)diisopropoxi(η^5 -2-metilindenil)-silanotitanio (IV) dibencilo; (2,4,6-trimetilanilido)diisopropoxi(η^5 -2-metilindenil)silanotitanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno; (2,4,6-trimetilanilido)diisopropoxi(η^5 -2-metilindenil)silanotitanio (II) 1,3-pentadieno; (2,4,6-trimetilanilido)diisopropoxi(η^5 -2-metilindenil)silanotitanio (III) 2-(N,N-dimetilamino)bencilo; (2,4,6-trimetilanilido) diisopropoxi(η^5 -2-metilindenil)silanotitanio (IV) dimetil; (2,4,6-trimetilanilido) diisopropoxi(η^5 -2-metilindenil)silanotitanio (IV) dibencilo; (1-adamantilamido) diisopropoxi(η^5 -2-metilindenil)silanotitanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno; (1-adamantilamido)diisopropoxi(η^5 -2-metilindenil)silanotitanio (II) 1,3-pentadieno; (1-adamantilamido)diisopropoxi(η^5 -2-metilindenil)silanotitanio (III) 2-(N,N-dimetilamino) bencilo; (1-adamantilamido)diisopropoxi(η^5 -2-metilindenil)silanotitanio (IV) dimetilo; (1-adamantilamido)diisopropoxi(η^5 -2-metilindenil)silanotitanio (IV) dibencilo; (n-butilamido) dimetoxi(η^5 -2-metilindenil)silanotitanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno; (n-butilamido) dimetoxi(η^5 -2-

trimetilnilido)etoximetil(η^5 -2,3,4,6,7-pentametilindenil)silanotitanio (IV) dimetilo; (2,4,6-trimetilanilido)etoximetil(η^5 -2,3,4,6,7-pentametilindenil)silanotitanio (IV) dibencilo; (1-adamantilamido)etoximetil(η^5 -2,3,4,6,7-pentametilindenil)silanotitanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno; (1-adamantilamido)etoximetil(η^5 -2,3,4,6,7-pentametilindenil)silanotitanio (II) 1,3-pentadieno; (1-adamantilamido)etoximetil(η^5 -2,3,4,6,7-pentametilindenil)silanotitanio (III) 2-(N,N-dimetilamino)bencilo; (1-adamantilamido) etoximetil(η^5 -2,3,4,6,7-pentametilindenil)silanotitanio (IV) dimetilo; y (1-adamantilamido)etoximetil(η^5 -2,3,4,6,7-pentametilindenil)silanotitanio (IV) dibencilo.

Otros catalizadores, cocatalizadores, sistemas catalizadores y técnicas de activación que se pueden usar en la puesta en práctica de la invención descrita en la presente memoria pueden incluir los descritos en el documento WO 96/23010, publicado el 1° de agosto de 1996; los descritos en el documento WO 99/14250, publicado el 25 de marzo de 1999; los descritos en el documento WO 98/41529, publicado el 24 de septiembre de 1998; los descritos en el documento WO 97/42241, publicado el 13 de noviembre de 1997; los descritos por Scollard, et al., en J. Am. Chem. Soc 1996, 118, 10008 - 10009; los descritos en la patente europea EP 0 468 537 B1, publicada el 13 de noviembre de 1996; los descritos en el documento WO 97/22635, publicado el 26 de junio de 1997, los descritos en la patente europea EP 0 949 278 A2, publicada el 13 de octubre de 1999; los descritos en la patente europea EP 0 949 279 A2, publicada el 13 de octubre de 1999; los descritos en la patente europea EP 1 063 244 A2, publicada el 27 de diciembre de 2000; los descritos en la patente estadounidense 5.408.017; los descritos en la patente estadounidense 5.767.208, los descritos en la patente estadounidense 5.907.02, los descritos en el documento WO 88/05792, publicado el 11 de agosto de 1988, los descritos en el documento WO88/05793, publicado el 11 de agosto de 1988; los descritos en el documento WO 93/25590, publicado el 23 de diciembre de 1993; los descritos en la patente estadounidense 5.599.761; los descritos en la patente estadounidense 5.218.071; los descritos en el documento WO 90/07526, publicado el 12 de julio de 1990, los descritos en la patente estadounidense 5.972.822; los descritos en la patente estadounidense 6.074.977, los descritos en la patente estadounidense 6.013.819; los descritos en la patente estadounidense 5.296.433; los descritos en la patente estadounidense 4.874.880, los descritos en la patente estadounidense 5.198.401, los descritos en la patente estadounidense 5.621.127, los descritos en la patente estadounidense 5.703.257; los descritos en la patente estadounidense 5.728.855; los descritos en la patente estadounidense 5.731.253; los descritos en la patente estadounidense 5.710.224; los descritos en la patente estadounidense 5.883.204, los descritos en la patente estadounidense 5.504.049, los descritos en la patente estadounidense 5.962.714; los descritos en la patente estadounidense 5.965.677, los descritos en la patente estadounidense 5.427.991; los descritos en el documento WO 93/21238, publicado el 28 de octubre de 1993; los descritos en el documento WO 94/03506, publicado el 17 de febrero de 1994, los descritos en el documento WO 93/21242, publicado el 28 de octubre de 1993, los descritos en el documento WO 94/00500, publicado el 6 de enero de 1994, los descritos en el documento WO 96/00244, publicado el 4 de enero de 1996, los descritos en el documento WO 98/50392, publicado el 12 de noviembre de 1998; los descritos en Wang, et al., Organometallics 1998, 17, 3149-3151, los descritos en Younkin, et al., Science 2000, 287, 460-462; los descritos por Chen and Marks, Chem. Rev. 2000, 100, 1391-1434; los descritos por Alt and Koppl, Chem. Rev. 2000, 100, 1205-1221, los descritos por Resconi, et al., Chem. Rev. 2000, 100, 1253-1345, los descritos por Ittel, et al., Chem. Rev. 2000, 100, 1169-1203; los descritos por Coates, Chem. Rev., 2000, 100, 1223-1251; y los descritos en el documento WO 96/13530, publicado el 9 de mayo de 1996. También son útiles los catalizadores, cocatalizadores y sistemas catalizadores descritos en USSN 09/230.185, presentado el 15 de enero de 1999; patente estadounidense 5.965.756; US 6.150.297; 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 estadounidense n.º 6.015.868. En algunas realizaciones, se usan 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 por su combinación un con catalizador de activación o mediante el uso de una técnica de activación. Los cocatalizadores de activación adecuados para su uso en la presente incluyen, pero no se limitan a, alumoxanos poliméricos u oligoméricos, especialmente metilalumoxano, metilalumoxano modificado por triisobutil aluminio o isobutilalumoxano; ácidos de Lewis neutros, tales como compuestos de Grupo 13 sustituidos con hidrocarbilo C₁₋₃₀, especialmente los compuestos tri(hidrocarbilo)aluminio- o tri(hidrocarbilo)boro y derivados de estos halogenados (incluidos perhalogenados), que tienen de 1 a 30 carbonos en cada grupo hidrocarbilo o hidrocarbilo halogenado, más especialmente, los compuestos tri(aril)boro perfluorado y tri(aril)aluminio perfluorado, mezclas de compuestos de (aril)boro sustituidos por fluoro 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 superior (MMAO), y lo más especialmente tris(pentafluorofenil)borano y tris(pentafluorofenil)aluminio; compuestos formadores de iones no poliméricos, compatibles, no coordinantes (incluido el uso de dichos compuestos en condiciones de oxidación), especialmente el uso de sales de amonio, fosfonio, oxonio, carbonio, sililio o sulfonio de aniones compatibles, no coordinantes o sales de ferrocenio de aniones compatibles, no coordinantes; electrólisis a granel y combinaciones de los cocatalizadores

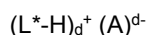
de activación y técnicas precedentes. Los cocatalizadores de activación y técnicas de activación precedentes se han enseñado anteriormente en relación con diferentes complejos metálicos en las siguientes referencias: EP-A-277.003, US-A-5.153.157, US-A-5.064.902, EP-A468.651 (equivalente a n.º de serie de los EE. UU. 07/547.718), EP-A-520.732 (equivalente a n.º de serie de los EE. UU. 07/876.268) y EP-A-520.732 (equivalente a n.º de serie de los EE. UU. 07/884.966 presentada el 1º 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 tri(hidrocarbilo)boro halogenado que tiene de 1 a 20 carbonos en cada grupo hidrocarbilo, especialmente tris(pentafluorofenil)borano, combinaciones adicionales de dichas mezclas de ácido de Lewis neutro con un alumoxano polimérico u oligomérico, y combinaciones de un ácido de Lewis neutro simple, especialmente tris(pentafluorofenil)borano con un alumoxano polimérico u oligomérico son cocatalizadores de activación especialmente deseables. Se ha observado que la activación de catalizador más eficaz mediante el uso de dicha combinación de mezcla de tris(pentafluoro-fenil)borano/alumoxano se produce a niveles reducidos de alumoxano. Las relaciones molares preferidas de complejo metálico Grupo 4:tris(pentafluoro-fenil)borano:alumoxano son de 1:1:1 a 1:5:10, más preferiblemente, de 1:1:1 a 1:3:5. Dicho uso eficaz de niveles más bajos de alumoxano permite la producción de polímeros de olefina con eficacias catalíticas altas usando menos del cocatalizador de alumoxano costoso. Además, se obtienen polímeros con niveles más bajos de residuo de aluminio y, por lo tanto, 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 Bronsted capaz de donar un protón, y un anión compatible, no coordinante, A⁻. Según se usa en la presente memoria, el término "no coordinante" significa un anión o sustancia que no coordina con el complejo precursor que contiene metal del Grupo 4 y derivado catalítico derivado de este, o que solo se coordina débilmente con dichos complejos y de esta manera permanece suficientemente lábil para ser desplazado por una base de Lewis neutra. Un anión no coordinante se refiere específicamente a un anión que, cuando funciona como un anión para equilibrar la carga en un complejo metálico catiónico, no transfiere un sustituyente aniónico o fragmento de este al catión y de este modo forma complejos neutros en el momento en que interferiría sustancialmente con el uso previsto del complejo metálico catiónico como catalizador. "Aniones compatibles" son aniones que no se degradan hasta la neutralidad cuando el complejo formado inicialmente se descompone y no interfieren con la posterior polimerización deseada u otros usos del complejo.

Los aniones preferidos son aquellos que contienen un complejo de coordinación simple que comprende un núcleo metálico o metaloide que lleva carga cuyo anión es capaz de equilibrar la carga de las especies catalizadoras activas (el catión metálico) que se pueden formar cuando se combinan dos componentes. Además, el anión debería ser suficientemente lábil para ser desplazado por compuestos olefinicos, diolefinicos 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 átomo de metal o metaloide simple, evidentemente, se conocen en la técnica y muchos, particularmente de estos compuestos que contienen un átomo de boro simple en la porción del anión, están disponibles comercialmente.

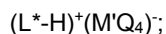
Preferiblemente, dichos cocatalizadores se pueden representar mediante la siguiente fórmula general:



Fórmula VII

en donde L* es una base de Lewis neutra; (L*-H)⁺ es un ácido de Bronsted; A^{d-} es un anión que tiene una carga de d-, y d es un número entero de 1 a 3. Más preferiblemente, A^{d-} corresponde a la fórmula: [M'Q₄]^{d-}; en donde M' es boro o aluminio en el estado de oxidación formal +3; y Q se selecciona independientemente en cada instancia de radicales hidruro, dialquilamido, haluro, hidrocarbilo, hidrocarbiloóxido, hidrocarbilo sustituido por halo, hidrocarbiloxi sustituido por halo y sililhidrocarbilo sustituido por halo (incluidos radicales hidrocarbilo perhalogenado, hidrocarbiloxi perhalogenado y sililhidrocarbilo perhalogenado), el Q tiene hasta 20 carbonos con la condición de que en no más de una instancia sea Q haluro. Los ejemplos de grupos hidrocarbiloóxido Q adecuados se describen en la patente estadounidense 5.296.433.

En una realización más preferida, d es uno, es decir, el contraión tiene una carga negativa simple y es A⁻. Los cocatalizadores de activación que comprenden boro que son particularmente útiles en la preparación de catalizadores de la presente invención se pueden representar mediante la siguiente fórmula general:



Fórmula VIII

en donde L* es según se definió anteriormente; 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 instancia sea Q hidrocarbilo. Lo más preferiblemente, Q en cada instancia es un grupo arilo fluorado, especialmente un grupo pentafluorofenilo. Los

cationes (L^{*}-H)⁺ preferidos son N,N-dimetilanilinio, N,N-di(octadecil)anilino, di(octadecil)metilamonio, metilbis(seboilo halogenado)amonio y tributilamonio.

Los ejemplos ilustrativos, pero no limitantes, de compuestos de boro que se pueden usar como cocatalizador de activación son sales de amonio trisustituidas tales como: trimetilamonio tetrakis(pentafluorofenil) borato; trietilamonio tetrakis(pentafluorofenil) borato; tripropilamonio tetrakis (pentafluorofenil) borato; tri(n-butil)amonio tetrakis(pentafluorofenil) borato; tri(sec-butil)amonio tetrakis(pentafluorofenil) borato; N,N-dimetilanilinio tetrakis (pentafluorofenil) borato; N,N-dimetilanilinio n-butiltris(pentafluorofenil) borato; N,N-dimetilanilinio benciltris(pentafluorofenil) borato; N,N-dimetilanilinio tetrakis(4-(t-butildimetilsilil)-2, 3, 5, 6-tetrafluorofenil) borato; N,N-dimetilanilinio tetrakis(4-(trisopropilsilil)-2, 3, 5, 6-tetrafluorofenil) borato; N,N-dimetilanilinio pentafluoro fenoxitris(pentafluorofenil) borato; N,N-dietilanilinio tetrakis(pentafluorofenil) borato; N,N-dimetil-2,4,6-trimetilanilinio tetrakis(pentafluorofenil) borato; trimetilamonio tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato; trietilamonio tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorofenil) borato; tripropilamonio tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorofenil) borato; tri(n-butil)amonio tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorofenil) borato; dimetil(t-butil)amonio tetrakis(2,3,4,6-tetra fluorofenil) borato; N,N-dimetilanilinio tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorofenil) borato; N,N-dietilanilinio tetrakis (2,3,4,6-tetrafluorofenil) borato; and N,N-dimetil-2,4,6-trimetilanilinio tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorofenil) borato; sales de dialquilamonio tales como: di-(i-propil)amonio tetrakis(pentafluorofenil) borato y dicitclohexilamonio tetrakis(pentafluorofenil) borato; sales de fosfonio trisustituidas tales como: trifenilfosfonio tetrakis (pentafluorofenil) borato, tri(o-tolil)fosfonio tetrakis(pentafluorofenil) borato y tri(2,6-dimetilfenil)fosfonio tetrakis(pentafluorofenil) borato; sales de oxonio disustituidas tales como: difeniloxonio tetrakis(pentafluorofenil) borato, di(o-tolil)oxonio tetrakis (pentafluorofenil) borato y di(2,6-dimetilfenil)oxonio tetrakis(pentafluorofenil) borato; sales de sulfonio disustituidas tales como: difenilsulfonio tetrakis(pentafluorofenil) borato, di(o-tolil)sulfonio tetrakis(pentafluorofenil) borato y bis(2,6-dimetilfenil) sulfonio tetrakis(pentafluorofenil) borato.

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



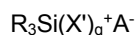
Fórmula IX

en donde: Ox^{e+} es un agente oxidante catiónico que tiene una carga de e+; e es un número entero de 1 a 3; y A^{d-} y d son según se definieron anteriormente.

Los ejemplos de agentes oxidantes catiónicos incluyen, pero no se limitan a, ferrocenio, ferrocenio sustituido con hidrocarbilo, Ag⁺ o Pb²⁺. Las realizaciones preferidas de A^{d-} son los aniones definidos anteriormente con respecto a los cocatalizadores de activación que contienen ácido de Bronsted, especialmente tetrakis(pentafluorofenil)borato.

Otro cocatalizador de activación formador de iones adecuado comprende un compuesto que es una sal de un ion de carbenio y un anión no coordinante, compatible representado por la fórmula: ©⁺ A⁻, en donde ©⁺ es un ion de carbenio C₁₋₂₀; y A⁻ es según se definió anteriormente. Un ion de carbenio preferido es el catión de tritilo, que es trifenilmetilio.

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



Fórmula X

en donde: R es hidrocarbilo C₁₋₁₀ y X', q y A⁻ son según se definieron anteriormente.

Los cocatalizadores de activación de sal de sililio preferidos incluyen, pero no se limitan a, trimetilsililio tetrakis(pentafluorofenil)borato, trietilsililio tetrakis(pentafluoro-fenil)borato y aductos sustituidos con éter de estos. 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 indicadas anteriormente como cocatalizadores de activación para catalizadores de polimerización de adición se describe en la patente estadounidense n.º 5.625.087. Ciertos complejos de alcoholes, mercaptanos, silanoles y oximas con tris(pentafluorofenil)borano son también activadores de catalizadores eficaces y se pueden usar en realizaciones de la invención. Dichos cocatalizadores se describen en la patente estadounidense n.º 5.296.433.

Monómeros:

El proceso descrito en la presente memoria se puede emplear para preparar cualesquiera polímeros de olefina que incluyen, pero no se limitan 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/1-buteno isotáctico, polipropileno/1-hexeno isotáctico, polipropileno/1-octeno isotáctico, terpolímeros de etileno, propileno y un dieno no conjugado, es decir, terpolímeros de EPDM, así como homopolímeros de etileno, propileno, butileno, estireno,

Olefinas, según se usa en la presente memoria, se refiere a una familia de compuestos basados en hidrocarburo insaturados con al menos una unión doble carbono-carbono. Dependiendo de la selección de los catalizadores, se puede usar cualquier olefina en realizaciones de la invención. Preferiblemente, las olefinas adecuadas son compuestos alifáticos y aromáticos C₂₋₂₀ que contienen insaturación vinílica, así como compuestos cíclicos, tales como ciclobuteno, ciclopenteno, dicitopentadieno y norborneno que incluyen, pero no se limitan a, norborneno sustituido en la posición 5 y 6 con grupos hidrocarbilo o ciclohidrocarbilo C₁₋₂₀. También se incluyen mezclas de dichas olefinas, así como mezclas de dichas olefinas con compuestos diolefina C₄₋₄₀.

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, etilideno norborneno, ciclopenteno, ciclohexeno, dicitopentadieno, cicloocteno, dienos C₄₋₄₀ que incluyen, pero no se limitan a, 1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 1,4-hexadieno, 1,5-hexadieno, 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, otras α -olefinas C₄₋₄₀ y similares. Aunque cualquier hidrocarburo que contiene un grupo vinilo se puede usar posiblemente en realizaciones de la invención, problemas prácticos como la disponibilidad del monómero, costo y la capacidad de retirar de manera conveniente el monómero sin reaccionar del polímero resultante se pueden volver más problemáticos dado que el peso molecular del monómero se vuelve demasiado alto.

Los nuevos procesos descritos en la presente memoria son adecuados para la producción de polímeros de olefina que comprenden monómeros aromáticos de monovinilideno incluidos estireno, o-metilestireno, p-metilestireno, t-butilestireno. En particular, los interpolímeros que comprenden etileno y estireno se pueden preparar de manera ventajosa siguiendo las enseñanzas de la presente memoria. Opcionalmente, se pueden preparar copolímeros que comprenden etileno, estireno y una alfa olefina C₃₋₂₀, opcionalmente que comprenden un dieno C₄₋₂₀, que tienen propiedades mejoradas con respecto a los conocidos actualmente en la técnica.

Los monómeros de dieno no conjugado adecuados pueden ser un dieno hidrocarburo de cadena lineal, cadena ramificado o cíclico que tiene 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 acíclicos de anillo simple, tales como 1,3-ciclopentadieno; 1,4-ciclohexadieno; 1,5-ciclooctadieno y 1,5-ciclododecadieno, y dienos de múltiples anillos acíclicos con anillos fusionados o puenteados, tales como tetrahidroindeno, metil tetrahidroindeno, dicitopentadieno, biciclo-(2,2,1)-hepta-2, 5-dieno; alqueniolo, alquilideno, cicloalqueniolo y cicloalquilideno norbornenos, tales como 5-metileno-2-norborneno (MNB); 5-propenil-2-norborneno, 5-isopropilideno-2-norborneno, 5-(4-ciclopentenil)-2-norborneno, 5-ciclohexilideno-2-norborneno, 5-vinil-2-norborneno y norbornadieno. De los dienos típicamente usados para preparar EPDM, los dienos particularmente preferidos son 1,4-hexadieno (HD), 5-etilideno-2-norborneno (ENB), 5-vinilideno-2-norborneno (VNB), 5-metileno-2-norborneno (MNB) y dicitopentadieno (DCPD). Los dienos especialmente preferidos son 5-etilideno-2-norborneno (ENB) y 1,4-hexadieno (HD).

Proceso de polimerización:

La relación molar entre catalizador/cocatalizador empleada preferiblemente varía de 1:10.000 a 100:1, más preferiblemente, de 1:5000 a 10:1, lo más preferiblemente, de 1:1000 a 1:1. Alumoxano, cuando se usa por sí mismo como un cocatalizador de activación, generalmente se emplea en gran cantidad, generalmente al menos 100 veces la cantidad de complejo metálico en base molar. Cuando se usan tris(pentafluorofenil)borano y tris(pentafluorofenil) aluminio como cocatalizador de activación, se emplean preferiblemente en una relación molar con respecto al complejo metálico de 0,5:1 a 10:1, más preferiblemente, de 1:1 a 6:1, lo más preferiblemente, de 1:1 a 5:1. Los cocatalizadores de activación restantes se emplean generalmente en una cantidad aproximadamente equimolar con el complejo metálico.

En general, la polimerización se puede lograr en condiciones conocidas en la técnica para reacciones de polimerización de tipo Ziegler-Natta o Kaminsky-Sinn, es decir, temperaturas de -50 a 250 °C, preferiblemente, 30 a 200 °C y presiones de atmosférica a 10.000 atmósferas. Se pueden emplear polimerización en suspensión, disolución, lechada, fase gaseosa, estado sólido, polvo u otra condición de proceso, si se desea. Se puede emplear un soporte, especialmente sílice, alúmina, o a polímero (especialmente politetrafluoroetileno o una poliolefina) y, de manera deseable, se emplea cuando los catalizadores se usan en un proceso de polimerización en fase gaseosa o lechada. Preferiblemente, el soporte se pasiva antes de la adición del catalizador. Las técnicas de pasivación se conocen en la técnica e incluyen tratamiento del soporte con un agente pasivante tal como trietilaluminio. El soporte preferiblemente se emplea en una cantidad para proporcionar una relación másica del catalizador (con base metálica):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 relación molar del catalizador: compuestos polimerizables empleada preferiblemente es de 10⁻¹²:1 a 10⁻¹:1, más preferiblemente, de 10⁻⁹:1 a 10⁻⁵:1.

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 estos; disolventes de hidrocarburo alifáticos mixtos tales como queroseno e ISOPAR (comercializado por

Exxon Chemicals), hidrocarburos cíclicos y alicíclicos tales como ciclohexano, cicloheptano, metilciclohexano, metilcicloheptano y mezclas de estos; hidrocarburos perfluorados tales como alcanos perfluorados C₄₋₁₀, y similares, y compuestos aromáticos y sustituidos con alquilo aromáticos 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 en mezcla) y similares. Las mezclas de los precedentes son también adecuadas.

Los catalizadores se pueden usar en combinación con al menos un catalizador de polimerización homogéneo o heterogéneo adicional en reactores separados conectados en serie o en paralelo para preparar combinaciones poliméricas que tengan propiedades deseables. Un ejemplo de dicho proceso se describe en el documento WO 94/00500, equivalente a la n.º de serie en los EE. UU. 07/904.770, así como la n.º de serie en los EE. UU. 08/10958, presentada el 29 de enero de 1993.

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

Las condiciones de polimerización en disolución usan 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 las 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 incluidos queroseno e Isopar ETM, comercializados por Exxon Chemicals Inc.; cicloalcanos tales como ciclopentano, ciclohexano y metilciclohexano; y aromáticos tales como benceno, tolueno, xilenos, etilbenceno y dietilbenceno.

En todo momento, los ingredientes individuales, así como los componentes del catalizador, se deben proteger 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 llevan a cabo en presencia de un gas seco, inerte, tal como, por ejemplo, nitrógeno o argón.

La polimerización se puede llevar a cabo como un proceso de polimerización en lotes o continuo. Se prefiere un proceso continuo, en el que catalizadores, disolvente o diluyente (si se emplea) y comonómeros (o monómero) se suministran de forma continua a la zona de reacción y el producto polimérico se retira de forma continua de esta. Las condiciones de polimerización para producir los interpolímeros según realizaciones de la invención son generalmente aquellas útiles en el proceso de polimerización en disolución, aunque la solicitud no se limita a estas. También se cree que son útiles los procesos de polimerización en fase gaseosa y lechada, siempre que se empleen los catalizadores y las condiciones de polimerización adecuados.

En algunas realizaciones, la polimerización se lleva a cabo en un sistema de polimerización en disolución continuo que comprende 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 alto (M_w de 100.000 a más de 1.000.000, más preferiblemente, 200.000 a 1.000.000), mientras que 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 dos efluentes de reactor que se combinan antes de la desvolatilización para dar como resultado una mezcla uniforme de los dos productos poliméricos. Dicho proceso de doble reactor/doble catalizador permite la preparación de productos con propiedades adaptadas. En una realización, los reactores se conectan en serie, es decir, el efluente del primer reactor se carga en el segundo reactor y se agregan monómero, disolvente e hidrógeno nuevos al segundo reactor. Las condiciones del reactor se ajustan de manera que la relación másica del polímero producido en el primer reactor con respecto al producido en el segundo reactor sea de 20:80 a 80:20. Además, se controla la temperatura del segundo reactor para producir el producto de peso molecular más bajo. En una realización, el segundo reactor en un proceso de polimerización en serie contiene un catalizador Ziegler-Natta heterogéneo o catalizador de cromo conocido en la técnica. Los ejemplos de catalizadores Ziegler-Natta incluyen, pero no se limitan a, catalizadores con base de titanio soportados sobre MgCl₂, y comprenden adicionalmente compuestos de aluminio que contienen al menos una unión aluminio-alquilo. Los catalizadores Ziegler-Natta adecuados y su preparación incluyen, pero no se

limitan a, los descritos en la patente estadounidense 4.612.300, US 4.330.646 y US 5.869.575.

El proceso descrito en la presente memoria puede ser útil en la preparación de copolímeros EP y EPDM con rendimiento y productividad altos. El proceso empleado puede ser un proceso en disolución o lechada que ya se conocen en la técnica. Kaminsky, J. Poly. Sci., tomo 23, págs. 2151-64 (1985) informaron sobre el uso de un sistema catalizador soluble de bis(ciclopentadienil) circonio dimetil-alumoxano para la polimerización en disolución de elastómeros de EP y EPDM. La patente estadounidense n.º 5.229.478 describe un proceso de polimerización en lechada que usa sistemas catalizadores con base de bis(ciclopentadienil)circonio similares.

El siguiente procedimiento se puede llevar a cabo para obtener un polímero de EPDM: en un reactor con tanque con agitación se introduce de manera continua el monómero de propileno con disolvente, monómero de dieno y monómero de etileno. El reactor contiene una fase líquida compuesta sustancialmente por monómeros de etileno, propileno y dieno juntos con cualquier disolvente o diluyente adicional. Si se desea, también se puede agregar una pequeña cantidad de un dieno inductor de ramificación "H" tal como norbornadieno, 1,7-octadieno o 1,9-decadieno. Al menos dos catalizadores y cocatalizadores adecuados se introducen de manera continua en la fase líquida del reactor. La temperatura y presión del reactor se pueden controlar al ajustar la relación del disolvente/monómero, la velocidad de adición del catalizador, así como las bobinas, camisas de enfriamiento o calentamiento o ambas. La velocidad de polimerización se controla mediante la velocidad de adición de catalizador. El contenido de etileno del producto polimérico se determina mediante la relación entre el etileno y el propileno en el reactor, que se controla al manipular las respectivas velocidades de alimentación de estos componentes al reactor. El peso molecular del producto polimérico se controla, opcionalmente, al controlar otras variables de la polimerización, tales como la temperatura, concentración de monómero o mediante una corriente de hidrógeno introducida en el reactor, como se conoce en la técnica. El efluente del reactor se pone en contacto con un agente de apacamiento del catalizador, tal como agua. La disolución de polímero opcionalmente se calienta y el producto polimérico se recupera al evaporar el etileno y propileno gaseosos que no hicieron reacción, así como disolvente o diluyente residual a presión reducida, y, si es necesario, al llevar a cabo una desvolatilización adicional en un equipo, tal como un extrusor desvolatilizante u otro equipo desvolatilizante que se pone en funcionamiento a presión reducida. En un proceso continuo, el tiempo de residencia medio del catalizador y el polímero en el reactor es generalmente de 5 minutos a 8 horas y, preferiblemente, de 10 minutos a 6 horas, más preferiblemente, de 10 minutos a 1 hora.

En algunas realizaciones, el etileno se agrega al recipiente de reacción en una cantidad para mantener una presión diferencial que supera la presión de vapor combinada de los monómeros de α -olefina y dieno. El contenido de etileno del polímero se determina mediante la relación entre la presión diferencial del etileno y la presión total del reactor. Generalmente, proceso 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 generalmente se lleva a cabo a una temperatura de 25 a 250 °C, preferiblemente, de 75 a 200 °C y, lo más preferiblemente, mayor que 95 a 200 °C.

En una realización de la invención, un proceso para producir un homopolímero o interpolímero de olefina C_{2-20} comprende una o más de las siguientes etapas: 1) proporcionar la adición controlada de un catalizador de bajo peso molecular a un reactor, opcionalmente, incluidos un cocatalizador y un componente de depuración; 2) proporcionar la adición controlada de un catalizador de alto peso molecular al mismo reactor, opcionalmente, incluidos un cocatalizador y un componente depurador; 3) alimentar continuamente una o más olefinas C_{2-20} en el reactor, opcionalmente con un disolvente o diluyente, y opcionalmente con una cantidad controlada de H_2 ; 4) alimentar continuamente el catalizador de bajo peso molecular en el reactor a una velocidad fija; 5) alimentar continuamente el catalizador de alto peso molecular en el mismo reactor a una velocidad suficiente para producir el M_w deseado del producto polimérico, en donde la relación entre el peso molecular del polímero producido por el catalizador de alto peso molecular y el peso molecular del polímero producido mediante el catalizador de bajo peso molecular (M_{wH}/M_{wL}) está en el intervalo de 1,5 a 15; y 6) recuperar el producto polimérico. Preferiblemente, el proceso es un proceso en disolución continuo. Los cocatalizadores y componentes depuradores opcionales en el nuevo proceso 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 en el reactor usando corrientes separadas, lo que resulta en una activación "en el reactor". Los componentes depuradores se conocen en la técnica e incluyen, pero no se limitan a, compuestos de alquil aluminio, incluidos alumoxanos. Los ejemplos de depuradores incluyen, pero no se limitan a, trimetil aluminio, trietil aluminio, triisobutil aluminio, trioctil aluminio, metilalumoxano (MAO) y otros alumoxanos que incluyen, pero no se limitan a, MMAO-3A, MMAO-7, PMAO-IP (también comercializado por Akzo Nobel).

En otra realización de la invención, un proceso para controlar el índice de fusión de una poliolefina comprende una o más de las siguientes etapas: 1) proporcionar la adición controlada de un catalizador de bajo peso molecular a un reactor, opcionalmente, incluidos un cocatalizador y un componente de depuración; 2) proporcionar la adición controlada de un catalizador de alto peso molecular al mismo reactor, opcionalmente, incluidos un cocatalizador y un componente depurador; 3) alimentar continuamente una o más olefinas C_{2-20} en el reactor, opcionalmente con un disolvente o diluyente, y opcionalmente con una cantidad controlada de H_2 ; 4) alimentar continuamente el catalizador de bajo peso molecular en el reactor a una velocidad fija en condiciones en donde el índice de fusión del polímero producido por el catalizador de bajo peso molecular tiene un índice de fusión que es igual o mayor que aproximadamente el doble del índice de fusión deseado del producto del reactor; 5) controlar el índice de fusión del producto polimérico al alimentar continuamente el catalizador de alto peso molecular en el mismo reactor a una

velocidad suficiente para producir el índice de fusión deseado del producto polimérico, en donde la relación entre el peso molecular del polímero producido por el catalizador de alto peso molecular y el peso molecular del polímero producido mediante el catalizador de bajo peso molecular (M_{wH}/M_{wL}) está en el intervalo de 1,5 a 15; y 6) recuperar el producto polimérico.

- 5 Para los nuevos procesos descritos en la presente memoria, las propiedades del polímero se pueden adaptar mediante el ajuste de las condiciones del proceso. En general, para polímeros con base de etileno, la cantidad de ramificaciones de cadena larga aumenta con una reducción en la concentración de etileno. Por lo tanto, particularmente en la polimerización en disolución, la cantidad de ramificación de cadena larga se puede controlar al
10 ajustar la concentración de etileno, la temperatura del reactor y la concentración de polímero. En general, las temperaturas del reactor más altas conducen a un nivel más alto de moléculas poliméricas que tienen grupos terminales insaturados. La ramificación de cadena larga se puede aumentar al seleccionar catalizadores que generan un porcentaje relativamente grande de grupos terminales vinilo, seleccionar catalizadores que tienen una capacidad de incorporar comonomero relativamente alta (es decir, r_1 baja), poner en funcionamiento el reactor a temperatura relativamente alta y baja concentración de etileno y comonomero y alta concentración de polímero. Si
15 se desea un nivel relativamente bajo de ramificación de cadena larga, la LCB se puede minimizar al seleccionar catalizadores que generan un porcentaje relativamente bajo de grupos terminales vinilo, seleccionar catalizadores que tienen una capacidad de incorporar comonomero relativamente baja (es decir, r_1 alta), poner en funcionamiento el reactor a temperatura relativamente baja y alta concentración de etileno y comonomero y baja concentración de polímero. Mediante la selección adecuada de las condiciones del proceso, incluida la selección del catalizador, se
20 pueden producir polímeros con propiedades adaptadas. Para un proceso de polimerización en disolución, especialmente una polimerización en disolución continua, los intervalos preferidos de concentración de etileno en estado constante son de 0,25 por ciento en peso del contenido total del reactor hasta 5 por ciento en peso del contenido total del reactor, y el intervalo preferido de concentración de polímero es de 10 % del contenido del reactor en peso a 45 % del contenido del reactor o mayor.
- 25 En general, la eficacia del catalizador (expresada en gramos de polímero producido por gramos de metal de transición) disminuye al aumentar la temperatura y disminuir la concentración de etileno. Además, el peso molecular del producto polimérico generalmente disminuye al aumentar la temperatura del reactor y disminuye al disminuir la concentración de etileno. El peso molecular de la poliolefina también se puede controlar con la adición de compuestos de transferencia de cadena, especialmente a través de la adición de H_2 .

- 30 Cuando más hidrógeno se agrega a un reactor, generalmente se produce un polímero de peso molecular más bajo. Diversos catalizadores pueden tener diferentes velocidades de consumo de hidrógeno en cualquier condición de polimerización particular. Por lo tanto, cuando se usan simultáneamente dos o más catalizadores en un reactor simple y se usa hidrógeno como agente de control del peso molecular, un catalizador puede convertir más hidrógeno que el otro. Por lo tanto, la relación entre los pesos moleculares de las moléculas poliméricas producidas por los dos
35 (o más) catalizadores puede diferir de la obtenida cuando cada catalizador se usa individualmente en condiciones de cualquier otra manera idénticas.

- Por lo tanto, los procesos de polimerización descritos en la presente memoria emplean catalizadores seleccionados según la metodología de mismo reactor o la metodología de reactor separado. La metodología de mismo reactor se refiere a un método para determinar la M_{wH}/M_{wL} en el que al menos un catalizador de alto peso molecular y un
40 catalizador de bajo peso molecular se usan simultáneamente en un reactor simple en condiciones de reacción. El peso molecular del polímero producido a partir de cada catalizador (M_{wH} y M_{wL} ,) respectivamente) se determina preferiblemente mediante desconvolución del GPC en componentes individuales, o mediante separación física de las fracciones poliméricas individuales y medición del M_w de cada componente separado. Preferiblemente, la relación M_{wH}/M_{wL} determinada usando la metodología del mismo reactor usada en las invenciones descritas en la
45 presente memoria es mayor que 1,3, y cada catalizador tiene sustancialmente la misma incorporación de comonomero, independientemente de si los mismos dos catalizadores cumplen estos criterios si se usan individualmente en un reactor en condiciones de cualquier otra manera idénticas. Por otro lado, la metodología de reactor separado se refiere al uso de un proceso de polimerización mediante el uso de solo un catalizador individualmente por vez para determinar el M_w de cada catalizador y, por lo tanto, la relación M_{wH}/M_{wL} en donde cada
50 M_w se determina independiente de la influencia del otro catalizador. Preferiblemente, la M_{wH}/M_{wL} determinada usando la metodología de reactor separado usada en las invenciones descritas en la presente memoria es mayor que 1,3, y cada catalizador tiene sustancialmente la misma incorporación de comonomero, independientemente de si los mismos dos catalizadores cumplen estos criterios si se usan juntos simultáneamente un reactor simple. Se puede reconocer que es relativamente más fácil emplear la metodología del reactor separado para identificar los
55 catalizadores de alto y bajo peso molecular adecuados. Se entenderá también que se vuelve progresivamente más fácil emplear la metodología del mismo reactor a medida que la relación M_{wH}/M_{wL} aumenta. Por lo tanto, mediante el uso de la metodología del mismo reactor, la M_{wH}/M_{wL} es más preferiblemente ≥ 2 , todavía más preferiblemente, ≥ 3 y, lo más preferiblemente ≥ 4 . Se entenderá que se pueden usar catalizadores seleccionados según cualquier metodología en realizaciones de la invención. Estas metodologías no son exclusivas. Se pueden usar otros métodos
60 para seleccionar catalizadores adecuados.

Selección del catalizador:

La naturaleza del producto polimérico de la presente invención depende de las características de cada catalizador, así como de las características del proceso en el que se usan los catalizadores. Mediante una elección cuidadosa de cada catalizador, el producto polimérico se puede adaptar para alcanzar propiedades específicas. Por ejemplo, para obtener un polímero con una distribución de peso molecular más amplia, se deben elegir preferiblemente dos (o más) catalizadores de manera que la diferencia en el peso molecular en las condiciones de polimerización (M_{wH}/M_{wL}) sea grande, preferiblemente, mayor que 4,0, más preferiblemente, mayor que 6,0, incluso más preferiblemente, mayor que 8,0. Para un producto con una MWD más estrecha, se deben elegir preferiblemente los catalizadores de manera que la M_{wH}/M_{wL} sea relativamente baja, preferiblemente, 4,0 o menos, más preferiblemente, 3,0 o menos, todavía más preferiblemente, 2,5 o menos. Se entenderá que la división polimérica (es decir, la fracción de peso del componente de polímero de alto peso molecular en un polímero) puede tener también un efecto sustancial sobre la distribución del peso molecular, junto con la M_{wH}/M_{wL} .

La selección del catalizador, así como las características de las condiciones del proceso usadas en el nuevo proceso descrito en la presente memoria pueden influir sobre la cantidad de ramificación de cadena larga. La cantidad de ramificación de cadena larga (en términos de LCB por 1000 átomos de carbono del polímero) generalmente aumenta con niveles más altos de cadenas poliméricas terminadas en vinilo. Dado que diferentes catalizadores exhiben niveles diferentes de terminación por vinilo con respecto a otras formas de terminación, preferiblemente, se debe seleccionar un catalizador que tiene un nivel más alto de terminación por vinilo para aumentar la cantidad de ramificación de cadena larga. Preferiblemente, la relación entre las cadenas terminadas con vinilo y la suma de todos los extremos de cadena insaturados inducidos térmicamente (por ejemplo, vinilo + vinilideno + cis + trans para un copolímero de etileno/alfa olefina) debe ser lo más alta posible. La determinación de los extremos de cadena insaturados se puede lograr mediante métodos conocidos en la técnica que incluyen, preferiblemente, espectroscopía de NMR, particularmente, espectroscopía de NMR ^{13}C y, lo más preferiblemente, espectroscopía de NMR ^1H . Un ejemplo del uso de espectroscopía de NMR ^1H para cuantificar extremos de cadena insaturados en copolímeros de etileno/alfa olefina se proporciona en Hasegawa, et al. (J. Poly. Sci., Parte A, tomo 38 (2000), páginas 4641 - 4648).

Para obtener un producto polimérico con niveles relativamente más altos de LCB, se deben elegir preferiblemente los catalizadores que producen niveles altos de cadenas terminadas en vinilo. Preferiblemente, la relación entre los grupos vinilo y la suma de todas las insaturaciones terminales, R_v , según se define más adelante, es relativamente alta. Según se mencionó anteriormente, la R_v se puede determinar mediante el uso de espectroscopía de NMR ^1H , o si es no lo determinar, mediante espectroscopía de NMR ^{13}C en condiciones donde la intensidad de los picos correspondientes a los diferentes carbonos en la muestra es directamente proporcional a la cantidad total de núcleos contribuyentes en la muestra.

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

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 la concentración de los grupos vinilideno, cis y trans en el polímero aislado en cantidad/1.000 átomos de carbono, respectivamente.

En un aspecto de la presente invención, para homopolímeros de etileno producidos usando más de un catalizador en un reactor simple, R_v es $\geq 0,14$ para cada catalizador; preferiblemente, R_v es $\geq 0,17$; más preferiblemente, R_v es $\geq 0,19$; lo más preferiblemente, R_v es $\geq 0,21$. En algunas realizaciones, R_v es $\geq 0,25$, 0,30, 0,35 o 0,40. Algunas realizaciones pueden tener valores de R_v de 0,45 o 0,50 o mayores. Para interpolímeros de etileno que tienen una densidad de $\geq 0,920$ g/mL producidos usando más de un catalizador en un reactor simple, R_v es $\geq 0,13$ para cada catalizador; preferiblemente, R_v es $\geq 0,15$; más preferiblemente, R_v es $\geq 0,17$; lo más preferiblemente, R_v es $\geq 0,19$. Para interpolímeros de etileno que tienen una densidad mayor o igual que 0,900 g/mL, pero menor que 0,920 g/ml, producidos usando más de un catalizador en un reactor simple, R_v es $\geq 0,12$ para cada catalizador; preferiblemente, R_v es $\geq 0,14$; más preferiblemente, R_v es $\geq 0,16$; lo más preferiblemente, R_v es $\geq 0,18$. Para interpolímeros de etileno que tienen una densidad mayor o igual que 0,880 g/mL, pero menor que 0,900 g/ml, producidos usando más de un catalizador en un reactor simple, R_v es $\geq 0,10$ para cada catalizador; preferiblemente, R_v es $\geq 0,12$; más preferiblemente, R_v es $\geq 0,14$; lo más preferiblemente, R_v es $\geq 0,16$. Para interpolímeros de etileno que tienen una densidad menor que 0,880 g/mL producidos usando más de un catalizador en un reactor simple, R_v es $\geq 0,08$ para cada catalizador; preferiblemente, R_v es $\geq 0,10$; más preferiblemente, R_v es $\geq 0,12$; lo más preferiblemente, R_v es $\geq 0,16$.

Preferiblemente, para todos los homopolímeros e interpolímeros de etileno descritos inmediatamente antes, al menos dos de los catalizadores usados en un reactor simple tienen sustancialmente la misma incorporación de comonomero, la M_{wH}/M_{wL} está en el intervalo de 1,5 a 15, y el proceso usado es un proceso en fase gaseosa, lechada o disolución. Más preferiblemente, para todos los homopolímeros e interpolímeros de etileno descritos inmediatamente antes, al menos dos de los catalizadores usados en un reactor simple tienen sustancialmente la misma incorporación de comonomero, la M_{wH}/M_{wL} está en el intervalo de 1,5 a 15, y el proceso usado es un proceso en disolución continuo, especialmente un proceso en disolución continuo en donde la concentración de polímero en el reactor en estado constante 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. Todavía más preferiblemente, para todos los homopolímeros e interpolímeros de etileno descritos inmediatamente antes, al menos dos de los catalizadores usados en un reactor simple tienen sustancialmente la misma incorporación de comonómero, la M_{wH}/M_{wL} está en el intervalo de 1,5 a 15, y el proceso usado es un proceso en disolución continuo, en donde la concentración de polímero en el reactor en estado constante 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. Lo más preferiblemente, para todos los homopolímeros e interpolímeros de etileno descritos inmediatamente antes, al menos dos de los catalizadores usados en un reactor simple tienen sustancialmente la misma incorporación de comonómero, la M_{wH}/M_{wL} está en el intervalo de 1,5 a 15, y el proceso usado es un proceso en disolución continuo, en donde la concentración de polímero en el reactor en estado constante 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 antes, preferiblemente los interpolímeros comprenden un interpolímero de etileno y al menos una olefina seleccionada del grupo que consiste en alfa olefinas C_3 - C_{10} , especialmente propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno, y el índice de fusión del interpolímero está preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 500, más preferiblemente, en el intervalo de 0,1 a 100.

Los polímeros adaptados con propiedades deseables se pueden preparar al controlar la distribución y naturaleza de la ramificación de cadena larga entre el(los) componente(s) de alto peso molecular y el(los) componente(s) de bajo peso molecular del polímero producido usando más de un catalizador en el nuevo proceso descrito en la presente memoria. Por ejemplo, al seleccionar un catalizador de bajo peso molecular catalizador con un valor alto de R_v y un catalizador de alto peso molecular que tiene un valor bajo de R_v , las ramificaciones de cadena larga serán predominantemente de la longitud producida por el catalizador de bajo peso molecular. Al seleccionar un catalizador de bajo peso molecular catalizador que tiene un valor bajo de R_v y un catalizador de alto peso molecular que tiene un valor alto de R_v , las ramificaciones de cadena larga serán predominantemente de la longitud de las cadenas producidas por el catalizador de alto peso molecular. Se pueden seleccionar otras permutaciones de R_v (alta o baja) y peso molecular (alto o bajo) para seleccionar un par de catalizadores para producir un polímero deseable. Por lo tanto, mediante la selección adecuada de los pares de catalizadores, se pueden controlar y/o adaptar las propiedades físicas del polímero, tal como la MWD, la cantidad de LCB, la longitud promedio de LCB, la distribución de LCB en la distribución de peso molecular, etc.

El nuevo proceso descrito en la presente memoria puede usar opcionalmente más de un reactor, especialmente cuando se usa un segundo reactor en donde el segundo reactor comprende un catalizador adicional, especialmente un catalizador Ziegler-Natta o de cromo.

Por consiguiente, se proporciona un proceso para preparar homopolímeros de etileno o interpolímeros de etileno/ α -olefina y las nuevas composiciones producidas en estos. El proceso comprende una o más de las siguientes etapas: 1) poner en contacto en condiciones de polimerización en disolución continua en un primer recipiente de reacción (a) etileno y opcionalmente una o más α -olefinas, (b) una pluralidad de catalizadores de sitio simple en donde M_{wH}/M_{wL} es de 1,5 a 40, y (c) opcionalmente un cocatalizador de activación; 2) pasar secuencialmente el contenido del reactor del primer reactor a un segundo reactor en condiciones de polimerización en disolución continuas que contiene (d) etileno y opcionalmente una o más α -olefinas, (e) un catalizador Ziegler-Natta o de cromo, y (f) opcionalmente un cocatalizador de activación; 3) retirar el disolvente de la disolución de polímero resultante; y 4) recuperar el producto. Se pueden usar reactores adicionales, tales como un tercer o cuarto reactor que contiene catalizadores de sitio simple o catalizadores Ziegler-Natta (o catalizadores de cromo) en serie o paralelo con el primer y segundo reactores.

Preferiblemente, al menos uno de los catalizadores de sitio simple tiene una $R_v \geq 0,12$. También es preferible que cada uno de los catalizadores de sitio simple tenga sustancialmente la misma incorporación de comonómero y la concentración de polímero en el primer reactor en estado constante sea al menos 15 % en peso del contenido del reactor y la concentración de etileno sea 3,5 % o menos en peso del contenido del reactor. Más preferiblemente, la concentración de polímero en el primer reactor en estado constante es al menos 18 % en peso del contenido del reactor y la concentración de etileno es 2,0 % o menos en peso del contenido del reactor. Es preferible que la temperatura del primer reactor sea al menos 130 grados C, y que la temperatura del segundo reactor sea más alta que la temperatura del primer reactor. También es preferible que la M_{wH}/M_{wL} sea de 1,5 a 15, más preferiblemente, de 2,5 a 10, lo más preferiblemente, de 4,0 a 10.

También se pueden producir homopolímeros de etileno o interpolímeros de etileno/ α -olefina mediante un proceso que incluye una o más de las siguientes etapas: 1) poner en contacto en condiciones de polimerización en disolución continua en un primer recipiente de reacción (a) etileno y opcionalmente una o más α -olefinas, (b) una pluralidad de catalizadores de sitio simple en donde M_{wH}/M_{wL} es de 1,5 a 40, y (c) opcionalmente un cocatalizador de activación; 2) poner en contacto en condiciones de polimerización en disolución continua en al menos un recipiente de reacción adicional (d) etileno y opcionalmente una o más α -olefinas, (e) un catalizador Ziegler-Natta o de cromo, y (f) opcionalmente un cocatalizador de activación; 3) combinar la disolución del primer reactor con la disolución de los recipientes del reactor adicional; 4) retirar el disolvente de la disolución de polímero resultante; y 5) recuperar el producto. De manera similar, se pueden usar reactores adicionales, tales como un tercer o cuarto reactor que contiene catalizadores de sitio simple o catalizadores Ziegler-Natta (o catalizadores de cromo) en serie o paralelo con el primer y segundo reactores.

Preferiblemente, al menos uno de los catalizadores de sitio simple tiene una $R_v \geq 0,12$. También es preferible que cada uno de los catalizadores de sitio simple tenga sustancialmente la misma incorporación de comonomero y la concentración de polímero en el primer reactor en estado constante sea al menos 15 % en peso del contenido del reactor y la concentración de etileno sea 3,5 % o menos en peso del contenido del reactor. Más preferiblemente, la

- 5 concentración de polímero en el primer reactor en estado constante es al menos 18 % en peso del contenido del reactor y la concentración de etileno es 2,0 % o menos en peso del contenido del reactor. Es preferible que la temperatura del primer reactor sea al menos 130 grados C, y que la temperatura del segundo reactor sea más alta que la temperatura del primer reactor. También es preferible que la M_{wH}/M_{wL} sea de 1,5 a 15, más preferiblemente, de 2,5 a 10, lo más preferiblemente, de 4,0 a 10.
- 10 En una realización de la presente invención, se usa un par de catalizadores simultáneamente en un reactor, en donde la relación, M_{wH}/M_{wL} , está en el intervalo de 1,5 a 15, y la R_v para el catalizador de M_w bajo es $\geq 0,12$, mientras que la R_v para el catalizador de M_w alto es $\leq 0,08$. Preferiblemente, los catalizadores con este intervalo de M_w y R_v tienen sustancialmente la misma incorporación de comonomero y el proceso usado es un proceso en fase gaseosa, lechada o disolución. Más preferiblemente, al menos dos de los catalizadores usados en un reactor simple tienen
- 15 sustancialmente la misma incorporación de comonomero, la M_{wH}/M_{wL} está en el intervalo de 1,5 a 15, y el proceso usado es un proceso en disolución continuo, especialmente un proceso en disolución continuo en donde la concentración de polímero en el reactor en estado constante 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. Todavía más preferiblemente, los catalizadores se usan en un reactor simple y tienen sustancialmente la misma incorporación de comonomero, la
- 20 M_{wH}/M_{wL} está en el intervalo de 1,5 a 15, y el proceso usado es un proceso en disolución continuo, en donde la concentración de polímero en el reactor en estado constante 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. Lo más preferiblemente, los catalizadores se usan en un reactor simple y tienen sustancialmente la misma incorporación de comonomero, la
- 25 M_{wH}/M_{wL} está en el intervalo de 1,5 a 15, y el proceso usado es un proceso en disolución continuo, en donde la concentración de polímero en el reactor en estado constante 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.

En otra realización de la invención, se usa un par de catalizadores simultáneamente en un reactor, en donde la relación, M_{wH}/M_{wL} , está en el intervalo de 1,5 a 15, y la R_v para el catalizador de M_w bajo es $\leq 0,08$, mientras que la R_v para el catalizador de M_w alto es $\geq 0,12$. Preferiblemente, los catalizadores con este intervalo de M_w y R_v tienen

30 sustancialmente la misma incorporación de comonomero y el proceso usado es un proceso en fase gaseosa, lechada o disolución. Más preferiblemente, al menos dos de los catalizadores usados en un reactor simple con este intervalo de M_w y R_v tienen sustancialmente la misma incorporación de comonomero y el proceso usado es un proceso en disolución continuo, especialmente un proceso en disolución continuo en donde la concentración de polímero en el reactor en estado constante es al menos 15 % en peso del contenido del reactor y la concentración

35 de etileno es 3,5 % o menos en peso del contenido del reactor. Todavía más preferiblemente, los catalizadores con este intervalo de M_w y R_v se usan en un reactor simple y tienen sustancialmente la misma incorporación de comonomero y el proceso usado es un proceso en disolución continuo, en donde la concentración de polímero en el reactor en estado constante es al menos 18 % en peso del contenido del reactor y la concentración de etileno es 2,0 % o menos en peso del contenido del reactor. Lo más preferiblemente, los catalizadores con este intervalo de M_w y

40 R_v se usan en un reactor simple y tienen sustancialmente la misma incorporación de comonomero y el proceso usado es un proceso en disolución continuo, en donde la concentración de polímero en el reactor en estado constante es al menos 20 % en peso del contenido del reactor y la concentración de etileno es 1,5 % o menos en peso del contenido del reactor.

En todavía otra realización de la invención, se proporcionan nuevos homopolímeros de etileno e interpolímeros de etileno, así como un proceso para la producción de estos polímeros. El homopolímero de etileno o interpolímero de etileno comprende al menos una alfa-olefina C_{4-20} , preferiblemente una alfa-olefina C_{6-10} , opcionalmente comprende, además, un dieno no conjugado que tiene propiedades mejoradas, en donde se usa una pluralidad de catalizadores, preferiblemente catalizadores de metaloceno, simultáneamente en un reactor, en donde la relación, M_{wH}/M_{wL} , está

45 en el intervalo de 1,5 a 15, preferiblemente, de 2,5 a 10, más preferiblemente, de 4,0 a 10, y la R_v para el catalizador de M_w bajo es $\geq 0,12$, preferiblemente, $\geq 0,14$, más preferiblemente, $\geq 0,18$, lo más preferiblemente, $\geq 0,25$, la R_v para el catalizador de M_w alto es $\geq 0,12$, preferiblemente, $\geq 0,14$, más preferiblemente, $\geq 0,18$, lo más preferiblemente, $\geq 0,22$, el M_{wL} es ≥ 50 % del M_w del interpolímero, preferiblemente, ≥ 60 % del M_w del interpolímero, la división es $\leq 0,20$, preferiblemente, $\leq 0,15$, más preferiblemente, $\leq 0,10$, la densidad del interpolímero es $\geq 0,880$ g/mL, preferiblemente, $\geq 0,890$ g/mL, más preferiblemente, $\geq 0,900$ g/mL, lo más preferiblemente, $\geq 0,920$ g/mL, y el índice

50 de fusión (I_2) del interpolímero esté en el intervalo de 0,01 a 100, preferiblemente, en el intervalo de 0,02 a 50, más preferiblemente, 0,05 a 20. Preferiblemente, los catalizadores con este intervalo de M_{wL} y R_v tienen sustancialmente la misma incorporación de comonomero y el proceso usado es un proceso en fase gaseosa, lechada o disolución.

Más preferiblemente, al menos dos de los catalizadores usados en un reactor simple con el intervalo de M_{wL} y R_v , división, densidad e I_2 mencionados anteriormente tienen sustancialmente la misma incorporación de comonomero y el proceso usado es un proceso en disolución continuo, especialmente un proceso en disolución continuo en donde

60 la concentración de polímero en el reactor en estado constante 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, la temperatura del reactor es de al menos 130 grados C y la concentración de H_2 en la alimentación al reactor es 0,10 ppm o menos en peso de la

alimentación total al reactor, preferiblemente, 0,05 ppm o menos, todavía más preferiblemente, 0,02 ppm o menos.

Todavía más preferiblemente, los catalizadores con el intervalo de M_{wL} y R_v , división, densidad e I_2 mencionados anteriormente se usan en un reactor simple y tienen sustancialmente la misma incorporación de comonomero y el proceso usado es un proceso en disolución continuo, en donde la concentración de polímero en el reactor en estado constante es al menos 18 % en peso del contenido del reactor y la concentración de etileno es 2,0 % o menos en peso del contenido del reactor, la temperatura del reactor es de al menos 140 grados C y la concentración de H_2 en la alimentación al reactor es 0,10 ppm o menos en peso de la alimentación total al reactor, preferiblemente, 0,05 ppm o menos, todavía más preferiblemente, 0,02 ppm o menos.

Incluso más preferiblemente, los catalizadores con el intervalo de M_{wL} y R_v , división, densidad e I_2 mencionados anteriormente se usan en un reactor simple y tienen sustancialmente la misma incorporación de comonomero y el proceso usado es un proceso en disolución continuo, en donde la concentración de polímero en el reactor en estado constante es al menos 20 % en peso del contenido del reactor y la concentración de etileno es 1,5 % o menos en peso del contenido del reactor, la temperatura del reactor es de al menos 150 grados C y la concentración de hidrógeno es 0,10 ppm o menos en peso de la alimentación total al reactor, preferiblemente, 0,05 ppm o menos, todavía más preferiblemente, 0,02 ppm o menos.

Lo más preferiblemente, los catalizadores con el intervalo de M_{wL} y R_v , división, densidad e I_2 mencionados anteriormente se usan en un reactor simple y tienen sustancialmente la misma incorporación de comonomero y el proceso usado es un proceso en disolución continuo, en donde la concentración de polímero en el reactor en estado constante es al menos 20 % en peso del contenido del reactor y la concentración de etileno es 0,5 % o menos en peso del contenido del reactor, la temperatura del reactor es de al menos 150 grados C y la concentración de hidrógeno es 0,02 ppm o menos en peso de la alimentación total al reactor.

Los criterios de selección del catalizador adicional incluyen, pero no se limitan a, r_1 y r_1^H/r_1^L . Por ejemplo, se pueden usar dos o más catalizadores que cumplen con uno o más de los siguientes criterios para producir un polímero deseado en algunas realizaciones de la invención: la r_1 para cada catalizador es preferiblemente 18 o menos, más preferiblemente, 14 o menos, e incluso más preferiblemente, 10 o menos; la r_1^H/r_1^L está preferiblemente entre 0,25 y 4, más preferiblemente, entre 0,3 a 3,5, incluso más preferiblemente, entre 0,4 y 2,5, 0,5 y 2, 0,6 y 1,7, 0,7 y 1,4, o 0,8 y 1,2; y lo más preferiblemente, entre 0,9 y 1,1; la R_v es preferiblemente 0,10 o mayor, más preferiblemente, 0,14 o mayor e, incluso más preferiblemente, 0,19 o mayor; y la M_{wH}/M_{wL} es preferiblemente 1,3 o mayor, más preferiblemente, de 1,5 a 40, e incluso más preferiblemente, de 1,5 a 15. Cualquier permutación de uno o más de los criterios mencionados anteriormente se puede emplear para seleccionar catalizadores. Aunque se prefieren los intervalos indicados anteriormente, también se pueden usar otros intervalos, especialmente los que están fuera de los intervalos indicados, para seleccionar catalizadores adecuados.

Aplicaciones:

Los polímeros producidos según realizaciones de la invención tienen muchas aplicaciones útiles. Por ejemplo, se pueden preparar artículos fabricados producidos a partir de los polímeros mediante el uso de todas las técnicas de procesamiento de poliolefinas convencionales. Los artículos útiles incluyen películas (p. ej., fundidas, sopladas y recubiertas por extrusión), incluidas películas multicapa, fibras (p. ej., fibras cortadas) que incluye 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 tejidas no hiladas o fibras fundidas y sopladas (mediante el uso, p. ej., de los sistemas según se describen en la patente estadounidense n.º 4.430.563, la patente estadounidense n.º 4.663.220, la patente estadounidense n.º 4.668.566 o la patente estadounidense n.º 4.322.027), y fibras hiladas en gel (p. ej., el sistema descrito en la patente estadounidense n.º 4.413.110), telas tejidas y no tejidas (p. ej., telas entrelazadas descritas en la patente estadounidense n.º 3.485.706) o estructuras producidas a partir de dichas fibras (que incluyen, p. ej., combinaciones de estas fibras con otras fibras, p. ej., PET o algodón) y artículos moldeados (p. ej., producidos mediante el uso de un proceso de moldeo por inyección, un proceso de moldeo por soplado o un proceso de rotomoldeo). Las películas monocapa y multicapa se pueden producir según las estructuras de película y métodos de fabricación descritos en la patente estadounidense n.º 5.685.128. Los polímeros descritos en la presente memoria son también útiles para operaciones de cableado y recubrimiento, así como extrusión de láminas para operaciones de conformación al vacío. Además, los polímeros descritos en la presente memoria pueden reemplazar a uno o más de los usados en las composiciones y estructuras descritas en la patente estadounidense n.º 6.270.856, patente estadounidense n.º 5.674.613, patente estadounidense n.º 5.462.807, patente estadounidense n.º 5.246.783 y 4.508.771.

Las aplicaciones específicas en donde los polímeros de la invención descritos en la presente memoria se pueden usar incluyen, pero no se limitan a, películas para invernadero, película encogible, película encogible transparente, película para laminado, recubrimiento por extrusión, revestimientos, revestimientos transparentes, película para envoltura, película agrícola, espuma de alta resistencia, espuma suave, espuma rígida, espuma reticulada, espuma de alta resistencia para aplicaciones de amortiguación, espuma para aislamiento sonoro, botellas moldeadas por soplado, encamisado de alambre y cable, incluido encamisado de cable de medio y alto voltaje, aislamiento de alambre y cable, especialmente aislamiento de cable de medio y alto voltaje, encamisados de cable de telecomunicaciones, encamisados de fibra óptica y envases para alimentos congelados. El experto en la técnica

apreciará otros usos para los nuevos polímeros y composiciones descritos en la presente memoria.

Las composiciones útiles también se preparan de manera adecuada para comprender los polímeros según realizaciones de la invención y al menos un otro polímero natural o sintético. Otros polímeros preferidos incluyen, pero no se limitan a, termoplásticos, tales como copolímeros de bloque de estireno-butadieno, poliestireno (incluido poliestireno para alto impacto), copolímeros de etileno y alcohol vinílico, copolímeros de etileno y ácido acrílico, otros copolímeros (especialmente copolímeros de polietileno) y homopolímeros (p. ej., los producidos usando catalizadores heterogéneos convencionales) de olefina. Los ejemplos incluyen polímeros producidos mediante el proceso de la patente estadounidense n.º 4.076.698, otros polímeros lineales o sustancialmente lineales según se describen en la patente estadounidense n.º 5.272.236, y mezclas de estos. Otros polímeros sustancialmente lineales y HDPE y/o LDPE convencionales también pueden usarse en las composiciones termoplásticas.

Ejemplos

Se ofrecen los siguientes ejemplos para ilustrar diversas realizaciones de la invención. No se pretende que limiten la invención según se describe y reivindica de cualquier otra manera en la presente memoria. Todos los valores numéricos son aproximaciones. Cuando se proporciona un intervalo numérico, se entenderá que realizaciones fuera de este intervalo todavía están dentro del alcance de la invención a menos que se indique lo contrario. En los siguientes ejemplos, se caracterizaron diversos polímeros mediante varios métodos. También se obtuvieron los datos de rendimiento de estos polímeros. La mayoría de estos métodos y pruebas se llevaron a cabo de conformidad con una norma ASTM, si corresponde, o procedimientos conocidos.

Las mediciones de calorimetría diferencial de barrido (DSC) se llevaron a cabo en un DSC TA (Dupont). Cada muestra se fundió a 100 C/min., se enfrió a 10 C/min., y se registró la endotermia de DSC convencional mediante barrido de -30 C a 140 C a 10 C/min. Los datos de cromatografía de permeación en gel (GPC) se generaron usando un cromatógrafo GPC de alta temperatura Waters 150 C usando triclorobenceno como el disolvente en condiciones de funcionamiento estándares. Los datos de reología de corte bajo se obtuvieron a 190 C usando un analizador RMS 800. La película soplada se fabricó en una línea de películas sopladas Egan.

Los datos de cromatografía de permeación en gel (GPC) se generaron usando Waters 150C/ALC, un modelo PL-210 de Polymer Laboratories o un modelo PL-220 de Polymer Laboratories. La columna y los compartimientos de la cinta transportadora se pusieron en funcionamiento a 140 °C. Las columnas usadas fueron 3 columnas de Polymer Laboratories de 10 micrones Mixed-B. 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 usado para preparar las muestras contenía 200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT, por sus siglas en inglés). Las muestras se prepararon al agitar ligeramente durante 2 horas a 160 °C. El volumen de inyección usado fue 100 microlitros y la velocidad de flujo fue 1,0 mililitro/minuto. La calibración de la GPC se llevó a cabo con estándares de poliestireno de distribución de peso molecular estrecha adquiridos a Polymer Laboratories. Estos pesos moleculares de pico estándar de poliestireno se convirtieron en pesos moleculares de polietileno mediante el uso de la siguiente ecuación (según se describe en Williams y Ward, 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 llevaron a cabo con un programa informático de Viscotek TriSEC.

A continuación, los datos de GPC se desconvolvieron para proporcionar el ajuste más probable para dos componentes de peso molecular. Existen varios algoritmos de desconvolución disponibles comercialmente y en la literatura. Estos pueden conducir a diferentes respuestas dependiendo de las suposiciones usadas. El algoritmo resumido en la presente está optimizado para el problema de desconvolución de las dos distribuciones de peso molecular más probables (más un término de error ajustable). Para posibilitar las variaciones en las distribuciones subyacentes debido a la incorporación de macrómeros y pequeñas fluctuaciones en las condiciones del reactor (es decir, temperatura, concentración), se modificaron las funciones básicas para incorporar un término de distribución normal. Este término permite que la función básica para cada componente se "extienda" hasta grados variables a lo largo del eje de peso molecular. La ventaja es que en el límite (LCB baja, concentración perfecta y control de temperatura) la función básica se convertirá en una distribución de Flory simple, más probable.

Se derivan tres componentes (j=1,2,3), el tercer componente (j=3) es un término de error ajustable. Los datos de GPC se deben normalizar y transformar de manera adecuada en vectores de fracción de peso con respecto a peso molecular Log_{10} . En otras palabras, cada posible curva para la desconvolución debe consistir en un vector de altura, h_i , donde las alturas se informan en intervalos conocidos de peso molecular Log_{10} , el h_i se ha transformado de manera adecuada del dominio de volumen de elución al dominio de peso molecular Log_{10} y los h_i están normalizadas. Además, estos datos deben estar disponibles para la aplicación Microsoft EXCEL™.

Se hacen varias suposiciones en la desconvolución. Cada componente, j, consiste en una distribución de Flory más probable que se ha convoluido con una función de expansión normal o Gaussiana usando un parámetro, σ_j . Las

funciones de tres bases resultantes se usan en una rutina de minimización de Chi cuadrado, X^2 , para ubicar los parámetros que mejor se ajustan a los puntos n en h_i , el vector de datos de GPC.

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

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

5 La variable, $CumND_{j,k}$, se calcula usando la función de EXCEL™ "NORMDIST(x, media, desviación_típica, acumulado)" con los parámetros fijados de la siguiente manera:

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

media = μ_j

desv. típica = σ_j

acumulado = VERDADERO

10 La Tabla I a continuación resume estas variables y sus definiciones.

El uso de la aplicación del programa informático Microsoft EXCEL™, Solver, es adecuado para esta tarea. Se agregan restricciones para asegurar la minimización adecuada de Solver.

Tabla I: Definiciones de variables

Nombre de la variable	Definición
$\lambda_{j,k}$	Recíproca del peso molecular promedio en número de la distribución (Flory) más probable para el componente j , porción de distribución normal k
σ_j	Sigma (raíz cuadrada de la varianza) para la función de expansión 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 porción de volumen de elución i
h_i	Altura del gráfico de \log_{10} (peso molecular) en la porción i
n	Cantidad de porciones en el gráfico de peso molecular Log
i	Índice de porción de peso molecular Log (1 a n)
j	Índice de componente (1 a 3)
1. k	Índice de porción de distribución normal
$\Delta \log_{10} M$	Diferencia promedio entre $\log_{10} M_i$ y $\log_{10} M_{i-1}$ en altura con respecto a gráfico de $\log_{10} M$

15 Los 8 parámetros que se derivan de la minimización de Chi cuadrado son $\mu_1, \mu_2, \mu_3, \sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, w_1$ y w_2 . El término w_3 se deriva posteriormente a partir de w_1 y w_2 dado que suma de los 3 componentes debe ser igual a 1. La Tabla II es un resumen de las restricciones de Solver usadas en el programa EXCEL.

Tabla II: Resumen de restricciones

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

- 5 Las restricciones adicionales que se deben entender incluyen la limitación de que solo se permiten $\mu_j > 0$, aunque si el Solver se inicia de manera adecuada, no se debe ingresar esta restricción, dado que la rutina de Solver no pasará ninguno de los μ_j a valores menores que aproximadamente 0,005. Además, se entiende que todos los w_j son positivos. Esta restricción se puede manipular fuera de Solver. Si se entiende que los w_j surgen de la selección de dos puntos a lo largo del intervalo $0,0 < P_1 < P_2 < 1,0$; por el cual $w_1 = P_1$, $w_2 = P_2 - P_1$ y $w_3 = 1,0 - P_2$; entonces las restricciones de P_1 y P_2 son equivalentes a las restricciones requeridas anteriormente para los w_j .

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

Tabla III: Ajustes de Solver

Etiqueta	Valor o selección
Tiempo máx. (segundos)	1000
Iteraciones	100
Precisión	0,000001
Tolerancia (%)	5
Convergencia	0,001
Estimaciones	Tangente
Derivadas	Directa
Búsqueda	Newton
TODAS LAS OTRAS SELECCIONES	No seleccionada

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

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

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

15
$$M_{z,GPC} = \left[w_1 \cdot 6 \cdot 10^{\mu_1} + w_2 \cdot 6 \cdot 10^{\mu_2} \right] / M_{w,GPC}$$

$$w_1 + w_2 = 1$$

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

- 20 La GPC preparativa para recoger fracciones de polímeros seleccionadas se llevó a cabo en un Waters 150C/ALC equipado con cabezales de bomba preparativa y modificado con un bucle de inyección de 3000 microlitros y viales de muestra de 14 mililitros. La columna y los compartimientos de la cinta transportadora se pusieron en funcionamiento a 140 °C. La columna de GPC preparativa usadas fue 1 columna de Jordi Associates de 5 micrones de divinilbenceno (DVB), número de catálogo 15105. Las dimensiones de la columna fueron 500 mm de longitud y 22 mm de diámetro interno. Se usó 1,2,4 triclorobenceno para la preparación de muestras y como la fase móvil cromatográfica. Las muestras se prepararon a una concentración de 0,1 gramos de polímero en 50 mililitros de disolvente. El disolvente usado para preparar las muestras contenía 200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT). Las muestras se prepararon al agitar ligeramente durante 2 horas a 160 °C. El volumen de inyección usado fue 2.500 microlitros y la velocidad de flujo fue 5,0 mililitros/minuto.
- 25
- 30 Se realizaron aproximadamente 200-300 inyecciones para recoger las cantidades de muestras adecuadas para el análisis en parado. Se recogieron 16 fracciones expandiendo el intervalo de elución de la columna completo, con 8-12 que expanden típicamente el intervalo de elución de la muestra. El intervalo de elución se verificó mediante análisis de índice de refracción durante el inicio. Las fracciones de disolvente recogidas se evaporaron hasta volúmenes de aproximadamente 50-60 mililitros con una unidad Buchi Rotovapor R-205 equipada con un módulo de controlador de vacío V-805 y un módulo de baño de calentamiento B-409. A continuación, se dejó que las fracciones
- 35

se enfriaran hasta temperatura ambiente y el material de polietileno se precipitó mediante la adición de aproximadamente 200 mililitros de metanol. La verificación del fraccionamiento del peso molecular se hizo a través de análisis GPC a alta temperatura con detección del índice de refracción. Las polidispersidades típicas de las fracciones, según se midieron mediante análisis GPC fueron de aproximadamente 1,1 a 1,4.

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

La columna y los compartimientos de la cinta transportadora se pusieron en funcionamiento a 140 °C. Las columnas usadas fueron 3 columnas de Polymer Laboratories de 10 micrones Mixed-B. El disolvente usado 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 usado para preparar las muestras contenía 200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT). Las
15 muestras se prepararon al agitar ligeramente durante 2 horas a 160 °C. El volumen de inyección usado fue 100 microlitros y la velocidad de flujo fue 1,0 mililitro/minuto.

La calibración del conjunto de columna para GPC se llevó a cabo con estándares de poliestireno de distribución de peso molecular estrecha adquiridos a Polymer Laboratories. La calibración de los detectores se llevó a cabo de manera trazable al NBS 1475 usando un homopolímero de polietileno lineal. Se usó NMR ¹³C para verificar la linealidad la y composición del estándar de homopolímero. El refractómetro se calibró con el fin de verificar la masa en función de la concentración conocida y el volumen de inyección. El viscosímetro se calibró con NBS 1475 usando un valor de 1,01 decilitro/gramo y el detector de difusión de luz se calibró usando NBS 1475 con un peso molecular de 52.000 Daltons.
20

La estrategia sistemática para la determinación de desplazamientos multidetector se llevó a cabo de conformidad con el modo publicado por Mourey and Balke, *Chromatography of Polymers*: T. Provder, Ed.; ACS Symposium Serie 521; American Chemical Society: Washington, DC, (1993) págs. 180-198 y Balke, et al.; T. Provder, Ed.; ACS Symposium Series 521; American Chemical Society: Washington, DC, (1993): págs. 199-219. Los resultados del triple detector fueron con el material de referencia del estándar de poliestireno NBS 706 (Oficina Nacional de Estándares), o la resina de poliestireno de DOW chemical 1683 con respecto a los resultados de calibración de columna de poliestireno de la curva de calibración de estándares estrechos de poliestireno.
25
30

La verificación de la alineación y calibración del detector se llevó a cabo al analizar 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 analizar un mínimo de 3 inyecciones para garantizar la fiabilidad. Los pesos moleculares de pico estándar de poliestireno se convirtieron en pesos moleculares de polietileno mediante el uso del método de Williams y Ward descrito anteriormente. La concordancia para M_w y M_n entre el método de calibración de poliestireno y el método de triple detector absoluto se verificó que estaba dentro de 5 % para el homopolímero de polietileno.
35

Los datos de viscosidad intrínseca se obtuvieron de conformidad con el viscosímetro de 4 capilares Haney descrito en la patente estadounidense 4.463.598. Los datos de peso molecular se obtuvieron de conformidad 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 usada para la determinación de la viscosidad intrínseca y el peso molecular se obtuvo a partir del área de índice de refracción de la muestra y la calibración del detector de índice de refracción a partir del homopolímero polietileno lineal y se halló que todas las muestras estaban dentro del error experimental de la concentración nominal. Las concentraciones cromatográficas se supusieron suficientemente bajas para eliminar la necesidad de un constante de Huggin (efectos de la concentración sobre la viscosidad intrínseca) y segundos efectos del coeficiente virial (efectos de la concentración sobre el peso molecular).
40
45

Para las muestras que contienen comonomero, la g' medida representa los efectos de la ramificación de cadena larga, así como la ramificación de cadena corta debido al comonomero. Para las muestras que tienen componente(s) de copolímero, la contribución de la estructura de ramificación de cadena corta se debe retirar como se enseñó en *Scholte et al.*, descrito anteriormente. Si el comonomero se incorpora de tal manera que se demuestra que la estructura de ramificación de cadena corta es equivalente y constante en los componentes de peso molecular alto y bajo, entonces la diferencia en el índice de ramificación de cadena larga entre 100.000 y 500.000 se puede calcular directamente a partir de la muestra de copolímero. En los casos donde no se puede demostrar que la incorporación de comonomero es equivalente y constante en los componentes de peso molecular alto y bajo, será necesario entonces fraccionamiento por GPC preparativa para aislar fracciones de peso molecular estrecho con polidispersidad menor que 1,4. Se usa NMR ¹³C para determinar el contenido de comonomero de las fracciones preparativas.
50
55

Alternativamente, se establece una calibración de g' con respecto al tipo de comonomero para una serie de copolímeros lineales del mismo comonomero para corregir el contenido de comonomero, en casos donde no se puede demostrar que la incorporación de comonomero es equivalente y constante en los componentes de peso molecular alto y bajo. A continuación, se analiza el valor g' para la fracción aislada correspondiente a la región de peso molecular deseada de interés y se corrige a través de la función de calibración de comonomero para retirar los efectos del comonomero de g' . Estimación de cantidad de ramificaciones por molécula en la especie de peso molecular alto.

La cantidad de ramificaciones de cadena larga por molécula también se determinó mediante métodos de GPC. Los resultados de GPC de temperatura alta (HTGPC, por sus siglas en inglés) se compararon con los resultados de difusión de luz y GPC de temperatura alta (HTGPC-LS, por sus siglas en inglés). Dichas mediciones se pueden registrar de manera conveniente en un sistema de GPC calibrado que contiene detectores de difusión de luz y concentraciones, que permitir recoger los datos necesarios de un sistema cromatográfico e inyección simples. Estas mediciones suponen que el mecanismo de separación por HTGPC se debe al segmento de cadena principal contiguo más largo a través de una molécula de polímero (es decir, la cadena principal). Por lo tanto, supone que el peso molecular obtenido por HTGPC produce el peso molecular de la cadena principal (peso molecular lineal equivalente) del polímero. La suma promedio del peso molecular de ramificaciones de cadena larga agregadas a la cadena principal en cualquier porción de datos cromatográficos se obtiene al restar el peso molecular de la cadena principal estimado del peso molecular absoluto obtenido por HTGPC-LS. Si existe un diferencial de contenido de comonomero significativo entre las especies de peso molecular alto y bajo en el polímero, se debe restar el peso del comonomero de los resultados de HTGPC-LS usando el conocimiento sobre el catalizador de alto peso molecular.

Se supone que el peso molecular promedio de las ramificaciones de cadena larga que se agregan al polímero de alto peso molecular es equivalente al peso molecular promedio en número del polímero a granel (tomando en consideración las especies de peso molecular alto y bajo). Alternativamente, se puede obtener una estimación del peso molecular promedio de una ramificación de cadena larga al dividir el peso molecular promedio en peso de la especie de bajo peso molecular (obtenido a través de técnicas de desconvolución) entre una estimación de la polidispersidad de la especie de bajo peso molecular. Si existe un diferencial de contenido de comonomero significativo entre las especies de peso molecular alto y bajo en el polímero, se debe sumar o restar el peso total diferencial del comonomero de los resultados de peso molecular promedio en número usando el conocimiento sobre la incorporación de comonomero para el catalizador de bajo peso molecular.

La cantidad de ramificaciones de cadena larga en cualquier porción cromatográfica se estima al dividir la suma del peso molecular de las ramificaciones de cadena larga totales entre el peso molecular promedio de la ramificación de cadena larga. Al promediar esta cantidad de ramificaciones de cadena larga ponderada por el pico de peso molecular alto desconvuelto, se determina la cantidad promedio de ramificación de cadena larga para la especie de alto peso molecular. Aunque se hacen suposiciones en relación con la separación GPC y el 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 cadena del segmento de cadena principal, hemos hallado que esta medición de la cantidad de ramificaciones es muy útil para predecir el rendimiento de la resina.

Se describen propiedades adicionales de realizaciones de polímeros descritos en la presente memoria en la solicitud de patente de los EE. UU. presentada de manera contemporánea el 15 de marzo de 2002, por Alexander W. DeGroot et al, titulada "High Melt Strength Polymers and Method of Making Same".

Se usaron tetrahidrofurano (THF), éter dietílico, tolueno, hexano e ISOPAR E (obtenible de Exxon Chemicals) después de purga con nitrógeno seco, puro y el pasaje a través de columnas dobles cargadas con alúmina activada y alúmina soportada mezclada con catalizador de óxido metálico (catalizador Q-5, comercializado por Engelhard Corp). Todas las síntesis y la manipulación de los componentes del catalizador se llevaron a cabo usando disolventes rigurosamente secos y desoxigenados en atmósfera inerte de nitrógeno o argón, usando un compartimiento de manipulación con mangas y guantes, vacío alto o técnicas Schlenk, a menos que se indique de cualquier otra manera. Se adquirió rac-(dimetilsililbis(indenil)hafnio dimetilo a Albemarle Corporation.

Síntesis de $(C_5Me_4SiMe_2N^iBu)Ti(\eta^4-1,3\text{-pentadieno})$ (Catalizador A)

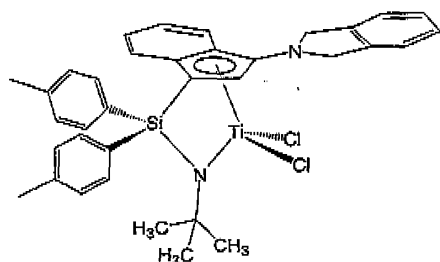
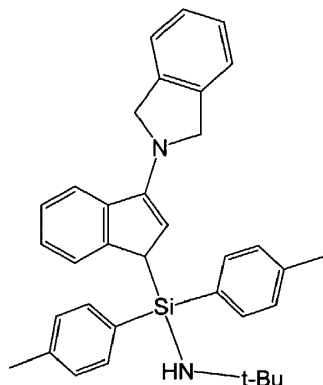
El catalizador A se puede sintetizar según el Ejemplo 17 de la patente estadounidense 5.556.928.

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

El catalizador B se puede sintetizar según el Ejemplo 23 de la patente estadounidense 5.965.756.

Síntesis de $(N-(1,1\text{-dimetiletil})-1,1\text{-di-}p\text{-tolil}-1-((1,2,3,3a,7a-\eta)-3-(1,3\text{-dihidro-}2H\text{-isoindol-2-il})-1H\text{-inden-1-il})\text{silanaminato-(2-)-N-})\text{-dimetiltitanio}$ (Catalizador C)

(1) Preparación de dicloro $(N-(1,1\text{-dimetiletil})-1,1\text{-di-}p\text{-tolil}-1-((1,2,3,3a,7a-\eta)-3-(1,3\text{-dihidro-}2H\text{-isoindol-2-il})-1H\text{-inden-1-il})\text{silanaminato-(2-)-N-})\text{-titanio}$

(A) Preparación de N-(*tert*-butil)-N-(1,1-*p*-tolil)-1-(3-(1,3-dihidro-2*H*-isoindol-2-il)-1*H*-indenil)silil)amina

5 A 1,70 g (5,35 mmol) de N-(*tert*-butil)-N-(1-cloro-1,1-di(3-*p*-tolil)silil)amina disueltos en 20 mL de THF se agregaron 1,279 g (5,35 mmol) de sal de 1-(1*H*-3-indenil)-1-(2,3-dihidro-1*H*-isoindolinil)litio disuelta en 20 mL de THF. Después de la adición, la mezcla de reacción se agitó durante 9 h y después se retiró el disolvente a presión reducida. El residuo se extrajo con 40 mL de hexano y se filtró. El disolvente se retiró a presión reducida y proporcionó 2,806 g de producto como un sólido gris.

10 ^1H (C_6D_6) δ : 1,10 (s, 9H), 2,01 (s, 3H), 2,08 (s, 3H), 4,12 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 1,5$ Hz), 4,39 (d, 1H, $^2J_{\text{H-H}} = 11,1$ Hz), 4,57 (d, 1H, $^2J_{\text{H-H}} = 11,7$ Hz), 5,55 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 2,1$ Hz), 6,9-7,22 (m, 10H), 7,56 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,8$ Hz), 7,62 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 6,9$ Hz), 7,67 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,8$ Hz), 7,83 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,8$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) δ : 21,37, 21,43, 33,78, 41,09, 50,05, 56,56, 104,28, 120,98, 122,46, 123,84, 124,71, 124,84, 126,98, 128,29, 128,52, 129,05, 132,99, 133,68, 135,08, 135,90, 136,01, 138,89, 139,05, 139,09, 141,27, 146,39, 148,48.

(B) Preparación de N-(*tert*-butil)-N-(1,1-*p*-tolil)-1-(1,3-dihidro-2*H*-isoindol-2-il)-1*H*-indenil)silil)amina, sal de dilítio

15 A una disolución de hexano de 50 mL que contenía 2,726 g (5,61 mmol) de N-(*tert*-butil)-N-(1,1-*p*-tolil)-1-(3-(1,3-dihidro-2*H*-isoindol-2-il)-1*H*-indenil)silil)amina se agregaron 7,4 mL de disolución 1,6 M *n*-BuLi. Durante la adición de *n*-BuLi, apareció un precipitado amarillo. Después de agitar durante 6 h, se recogió el precipitado amarillo sobre una frita, se lavó con 2 x 25 mL de hexano y se secó a presión reducida para proporcionar 2,262 g del producto como un polvo amarillo.

20 ^1H (C_6D_6) δ : 1,17 (s, 9H), 2,30 (s, 6H), 4,51 (s, 4H), 6,21 (s, 1H), 6,47 (m, 2H), 6,97 (d, 4H, $^3J_{\text{H-H}} = 8,1$ Hz), 7,15 (m, 2H), 7,23 (m, 2H), 7,50 (m, 1H), 7,81 (d, 4H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,8$ Hz), 8,07 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,2$ Hz). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) δ : 21,65, 38,83, 52,46, 59,82, 95,33, 112,93, 114,15, 115,78, 118,29, 122,05, 122,60, 124,16, 124,78, 126,94, 127,30, 133,06, 134,75, 137,30, 141,98, 148,17.

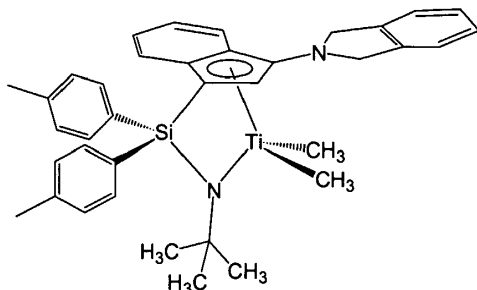
(C) Preparación de dicloro(N-(1,1-dimetil)etil)-1,1-di-*p*-tolil-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1,3-dihidro-2*H*-isoindol-2-il)-1*H*-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N)-titanio

30 En el armario secador, se suspendieron 1,552 g (4,19 mmol) de $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ en 20 mL de THF. A esta disolución, se agregaron 2,206 g (4,19 mmol) de N-(*tert*-butil)-N-(1,1-*p*-tolil)-1-(1,3-dihidro-2*H*-isoindol-2-il)-1*H*-indenil)silil)amina, sal de dilítio disueltos en 30 mL de THF en 1 min. A continuación, la disolución se agitó durante 60 min. Después de este tiempo, se agregaron 0,76 g de PbCl_2 (2,75 mmol) y la disolución se agitó durante 60 min. A continuación, se retiró el THF a presión reducida. El residuo se extrajo primero con 60 mL de cloruro de metileno y se filtró. El disolvente se retiró a presión reducida y dejó un sólido cristalino negro. Se agregó hexano (30 mL) y la suspensión negra se agitó durante 10 horas. Los sólidos se recogieron sobre una frita, se lavaron con 30 mL de hexano y se secaron a presión reducida para proporcionar 2,23 g del producto deseado como un sólido morado intenso.

35 ^1H (THF-d_8) δ : 1,40 (s, 9H), 2,46 (s, 3H), 2,48 (s, 3H), 5,07 (d, 2H, $^2J_{\text{H-H}} = 12,3$ Hz), 5,45 (d, 2H, $^2J_{\text{H-H}} = 12,6$ Hz), 5,93 (s, 1H), 6,95 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 9,0$ Hz), 7,08 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,8$ Hz), 7,15-7,4 (m, 9H), 7,76 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,8$ Hz), 7,82 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,5$ Hz), 8,05 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8,7$ Hz). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (THF-d_8) δ : 21,71, 21,76, 33,38, 56,87, 61,41, 94,5,

107,95, 122,86, 125,77, 126,68, 127,84, 127,92, 128,40, 128,49, 129,36, 129,79, 131,23, 131,29, 135,79, 136,43, 136,73, 141,02, 141,22, 150,14.

(2) Preparación de (N-(1,1-dimetiletil)-1,1-di-*p*-tolil-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1,3-dihidro-2*H*-isoindol-2-il)-1*H*-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N)-dimetil titanio



5

En el armario secador, se disolvieron 0,50 g de complejo de dicloro(N-(1,1-dimetiletil)-1,1-di-*p*-tolil-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1,3-dihidro-2*H*-isoindol-2-il)-1*H*-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N)-titanio (0,79 mmol) en 30 mL de éter dietílico. A esta disolución se agregaron 1,14 mL (1,6 mmol) de MeLi (1,6 M en éter) mientras se agitaba durante un período de 1 minuto. Después de que se completó la adición de MeLi, la disolución se agitó durante 1,5 hora. El éter dietílico se retiró a presión reducida y el residuo se extrajo con 45 mL de hexano. El hexano se retiró a presión reducida y proporcionó un material cristalino rojo. Este sólido se disolvió en aproximadamente 7 mL de tolueno y 25 mL de hexano, se filtró y la disolución se puso en el congelador (-27 °C) durante 2 días. A continuación, el disolvente se decantó y los cristales resultantes se lavaron con hexano frío y se secaron a presión reducida para proporcionar 156 mg de producto.

10

15 ^1H (C_6D_6) δ : 0,25 (s, 3H), 0,99 (3H), 1,72 (s, 9H), 2,12 (s, 3H), 2,15 (s, 3H), 4,53 (d, 2H, $^2J_{\text{H-H}} = 11,7$ Hz), 4,83 (d, 2H, $^2J_{\text{H-H}} = 11,7$ Hz), 5,68 (s, 1H), 6,72 (dd, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8,6$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 6,6$ Hz), 6,9-7,2 (m, 11H), 7,30 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8,6$ Hz), 7,71 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8,5$ Hz), 7,93 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,8$ Hz), 8,11 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,8$ Hz). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) δ : 21,45, 21,52, 35,30, 50,83, 56,03, 56,66, 57,65, 83,80, 105,64, 122,69, 124,51, 124,56, 125,06, 125,35, 127,33, 128,98, 129,06, 129,22, 133,51, 134,02, 134,62, 136,49, 136,84, 137,69, 139,72, 139,87, 143,84.

20 Síntesis de (1*H*-ciclopenta [1] fenantreno-2-il)dimetil(*t*-butilamido)silano titanio dimetilo (Catalizador D)

El catalizador D se puede sintetizar según el Ejemplo 2 de la patente estadounidense 6.150.297.

Síntesis de rac-[dimetilsililbis(1-(2-metil-4-fenil)indenil)]circonio (1,4-difenil-1,3-butadieno) (Catalizador E)

El catalizador E se puede sintetizar según el Ejemplo 15 de la patente estadounidense 5.616.664.

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

25 El catalizador F se puede sintetizar según el Ejemplo 11 de la patente estadounidense 5.616.664.

Síntesis de bis(*n*-butilciclopentadienil)circonio dimetilo.

El Bis(*n*-butilciclopentadienil)circonio dicloruro se puede adquirir a Boulder Scientific. En un armario secador, se disolvieron 12,00 g de bis(*n*-butilciclopentadienil)circonio dicloruro en 100 mL de éter dietílico en un frasco de 8 oz. Se agregaron 20,765 mL de cloruro de metil magnesio 3,0 M en THF (comercializado por Aldrich Chemical Company) por goteo a través de una jeringa con agitación. Después de la agitación durante 30 minutos, los volátiles se retiraron al vacío. El residuo se extrajo con hexano y se filtró a través de Celite. El hexano se quitó al vacío para proporcionar un líquido marrón, que se identificó mediante espectroscopía NMR ^1H y ^{13}C . El rendimiento fue de 7,6 g.

30

35 Síntesis de (N-(1,1-dimetiletil)-1,1-dimetil-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pirrolidinil)-1*H*-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N)((2,3,4,5- η)-2,4-pentadieno)titanio (Catalizador G)

El catalizador G se puede sintetizar según el Ejemplo 21 del documento WO 98/06727.

Síntesis de borato de armenio [borato de metilbis(seboalquilo hidrogenado)amonio tetrakis (pentafluoro fenil)]

El borato de armenio se puede preparar a partir de ARMEEN® M2HT (comercializado por Akzo-Nobel), HCl y Li $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ según el Ejemplo 2 de la patente estadounidense 5.919.983.

40 Preparación de disolución de antioxidante/aditivo estabilizador: La disolución de aditivo se preparó al disolver 6,66 g de Irgaphos 168 y 3,33 g de Irganox 1010 en 500 mL de tolueno. La concentración de esta disolución es, por lo tanto, 20 mg del aditivo total por 1 mL de disolución.

Procedimiento de copolimerización de etileno/1-octeno en reactor por semilotes en disolución de 1 galón general

Se llevan a cabo copolimerizaciones en reactor por semilotes en disolución de etileno y octeno en un reactor de autoclave metálico de 1 galón equipado con un agitador mecánico, una camisa con fluido de transferencia térmica en circulación, que se puede calentar o enfriar para controlar la temperatura interna del reactor, un termopar interno, un transductor de presión, con un ordenador de control y varias válvulas de entrada y salida. La presión y temperatura se supervisan continuamente durante la reacción de polimerización. Se agregan las cantidades medidas de 1-octeno al reactor que contiene aproximadamente 1442 g de Isopar E como disolvente. El reactor se calienta hasta la temperatura de reacción con agitación (típicamente aproximadamente 1.000 rpm o más alta) y después se presuriza con etileno a la presión deseada hasta que el disolvente se satura. El catalizador activo se prepara en un armario secador al suministrar por jeringa juntas disoluciones de los componentes catalizador, cocatalizador y cualquier depurador (si se desea) adecuados con disolvente adicional para proporcionar un volumen total que se puede agregar convenientemente al reactor (típicamente, un total de 10-20 mL). Si se desea, se puede agregar una porción del depurador (típicamente un alquil aluminio, alumoxano u otro compuesto de alquil-aluminio) al reactor por separado antes de la adición en la disolución de catalizador activo. A continuación, la disolución del catalizador activo se transfiere por jeringa a un bucle de adición de catalizador y se inyecta en el reactor durante aproximadamente 4 minutos usando un flujo de disolvente de alta presión. Se deja que la polimerización proceda durante el tiempo deseado mientras se alimenta etileno a demanda para mantener una presión constante. Se supervisa la cantidad de etileno consumida durante la reacción usando un medidor de flujo másico. Inmediatamente después del tiempo de polimerización deseado, la disolución de polímero se vierte después desde el reactor usando una válvula inferior a través de una línea de transferencia calentada hacia una caldera de vidrio purgada con nitrógeno que contiene 10 - 20 mL de isopropanol, que actúa como un apacador del catalizador. Se agrega una alícuota de la disolución de aditivo descrita anteriormente a esta caldera y la disolución se agita a fondo (la cantidad de aditivo usada se elige en función del etileno total consumido durante la polimerización y típicamente la diana es un nivel de aproximadamente 1000 - 2000 ppm). La disolución de polímero se vierte en una bandeja, se seca al aire durante toda la noche, después se seca completamente en un horno de vacío durante dos días. Se registran los pesos de los polímeros y se calcula la eficacia como gramos de polímero por gramo de metal de transición. Debido a que la polimerización del etileno y las alfa olefinas es bastante exotérmica, hay normalmente un aumento de temperatura (una exotermia) de la disolución de reacción que se observa después de que se agrega el catalizador activo. El ordenador de control de proceso se puede usar para mantener la temperatura de la reacción relativamente constante durante la reacción de polimerización al enfriar la camisa del reactor, pero normalmente se observa alguna desviación con respecto al punto de ajuste, especialmente para catalizadores que tienen una velocidad de polimerización inicial relativamente rápida. Si se agrega demasiado catalizador activo al reactor por semilotes, la exotermia puede ser bastante grande y las concentraciones de monómero, especialmente la concentración de etileno, pueden desviarse significativamente de la concentración de 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 reactor por semilote que se informan en la presente memoria, la exotermia se mantuvo generalmente por debajo de 5 °C o menos. Varios catalizadores difieren significativamente en sus velocidades de polimerización y, por lo tanto, la cantidad de exotermia. La exotermia se puede controlar al ajustar la cantidad o velocidad de adición del catalizador.

Ejemplo 1

Copolimerización de etileno y 1-octeno usando el Catalizador A

Mediante el uso del procedimiento de polimerización en reactor por semilotes en disolución general descrito anteriormente, se agregaron 25 g de 1-octeno con 1442 g de ISOPAR-E. Esto se calentó hasta 165 °C, y se saturó con etileno a una presión total del reactor de aproximadamente 1,18 MPa (169 psi). Se preparó una disolución de catalizador al combinar disoluciones del Catalizador A, borato de armenio y MMAO-3A para proporcionar 6 μ moles de Ti, 7,2 μ moles de borato de armenio y 30 μ moles de Al. La disolución del catalizador se agregó al reactor según se describe en el procedimiento general. Después de un tiempo de reacción de 1,7 minutos, se abrió la válvula inferior y el contenido del reactor se transfirió a la caldera de vidrio que contenía isopropanol. Se agregó la disolución de aditivo y la disolución del polímero se agitó para mezclar bien. El contenido se vertió en una batea de vidrio, se enfrió y se dejó reposar en una campana durante toda la noche, y se secó en un horno de vacío durante 2 días. El rendimiento del polímero aislado fue de 46,4 g. La densidad del producto fue de 0,9225 g/mL, el índice de fusión fue 48, el Mw fue 36.900, y la Mn fue 13.900. El análisis de NMR ¹H indicó que había 0,175 grupos vinilo por 1.000 C, 0,402 cis y trans por 1.000 C, 0,610 vinilideno por 1.000 C, lo que significa que la R_v es 0,18. El %mol de octeno fue 4 %.

Ejemplo 2

Copolimerización de etileno y 1-octeno usando el Catalizador B

Mediante el uso del procedimiento de polimerización en reactor por semilotes en disolución general descrito anteriormente, se agregaron 25 g de 1-octeno con 1442 g de ISOPAR-E. Esto se calentó hasta 165 °C, y se saturó con etileno a una presión total del reactor de aproximadamente 1,16 MPa (166 psi). Se preparó una disolución de catalizador al combinar disoluciones del Catalizador B, borato de armenio y MMAO-3A para proporcionar 6 μ moles

de Ti, 7,2 μ moles de borato de armenio y 30 μ moles de Al. La disolución del catalizador se agregó al reactor según se describe en el procedimiento general. Después de un tiempo de reacción de 3 minutos, se abrió la válvula inferior y el contenido del reactor se transfirió a la caldera de vidrio que contenía isopropanol. Se agregó la disolución de aditivo y la disolución del polímero se agitó para mezclar bien. El contenido se vertió en una batea de vidrio, se enfrió y se dejó reposar en una campana durante toda la noche, y se secó en un horno de vacío durante 2 días. El rendimiento del polímero aislado fue de 38 g. La densidad del producto fue de 0,9168 g/mL, el índice de fusión fue 1,6, el Mw fue 73.400, y la Mn fue 27.500. El análisis de NMR ^1H indicó que había 0,079 grupos vinilo por 1.000 C, 0,2045 cis y trans por 1.000 C, 0,1337 vinilideno por 1.000 C, lo que significa que la R_v es 0,19. El %mol de octeno fue 3 %.

10 Ejemplo 3

Copolimerización de etileno y 1-octeno usando el Catalizador C

Mediante el uso del procedimiento de polimerización en reactor por semilotes en disolución general descrito anteriormente, se agregaron 25 g de 1-octeno con 1442 g de ISOPAR-E. Esto se calentó hasta 165 °C, y se saturó con etileno a una presión total del reactor de aproximadamente 1,16 MPa (166 psi). Se preparó una disolución de catalizador al combinar disoluciones del Catalizador C, borato de armenio y MMAO-3A para proporcionar 1,5 μ moles de Ti, 1,8 μ moles de borato de armenio y 7,5 μ moles de Al. La disolución del catalizador se agregó al reactor según se describe en el procedimiento general. Después de un tiempo de reacción de 2,6 minutos, se abrió la válvula inferior y el contenido del reactor se transfirió a la caldera de vidrio que contenía isopropanol. Se agregó la disolución de aditivo y la disolución del polímero se agitó para mezclar bien. El contenido se vertió en una batea de vidrio, se enfrió y se dejó reposar en una campana durante toda la noche, y se secó en un horno de vacío durante 2 días. El rendimiento del polímero aislado fue de 31,3 g. La densidad del producto fue de 0,9109 g/mL, el índice de fusión fue 0,084, el Mw fue 168.000, y la Mn fue 72.400. El análisis de NMR ^1H indicó que había 0,034 grupos vinilo por 1.000 C, 0,0967 cis y trans por 1.000 C, 0,0464 vinilideno por 1.000 C, lo que significa que la R_v es 0,19. El %mol de octeno fue 3 %.

Los resultados de los Ejemplos 1, 2 y 3 indican que, en las condiciones de reacción descritas en estos ejemplos, los Catalizadores A, B y C tienen todos sustancialmente la misma incorporación de octeno. La relación de Mw entre el Catalizador C y el Catalizador B (M_{wH}/M_{wL}) es 2,29. La relación de Mw entre el Catalizador C y el Catalizador A (M_{wH}/M_{wL}) es 4,55 en las condiciones de reacción descritas en estos ejemplos. La relación de Mw entre el Catalizador B y el Catalizador A (M_{wH}/M_{wL}) es 1,99. Estos ejemplos demuestran cómo un catalizador particular (el Catalizador B en este caso) puede ser un catalizador de Mw bajo o un catalizador de Mw alto, dependiendo de la selección del otro catalizador.

Ejemplo 4

Copolimerización de etileno y 1-octeno usando rac-(Dimetilsililbis (indenil))hafnio dimetilo

Mediante el uso del procedimiento de polimerización en reactor por semilotes en disolución general descrito anteriormente, se agregaron 25 g de 1-octeno con 1442 g de ISOPAR-E. Esto se calentó hasta 165 °C, y se saturó con etileno a una presión total del reactor de aproximadamente 1,16 MPa (166 psi). Se preparó una disolución de catalizador al combinar disoluciones de rac-(dimetilsililbis (indenil))hafnio dimetilo, borato de armenio y MMAO-3A para proporcionar 4,5 μ moles de Hf, 5,4 μ moles de borato de armenio y 22,5 μ moles de Al. La disolución del catalizador se agregó al reactor según se describe en el procedimiento general. Después de un tiempo de reacción de 2,1 minutos, se abrió la válvula inferior y el contenido del reactor se transfirió a la caldera de vidrio que contenía isopropanol. Se agregó la disolución de aditivo y la disolución del polímero se agitó para mezclar bien. El contenido se vertió en una batea de vidrio, se enfrió y se dejó reposar en una campana durante toda la noche, y se secó en un horno de vacío durante 2 días. El rendimiento del polímero aislado fue de 68,8 g. La densidad del producto fue de 0,9038 g/mL, el índice de fusión fue 246, el Mw fue 25.300, y la Mn fue 8.900. El análisis de NMR ^1H indicó que había 0,171 grupos vinilo por 1.000 C, 1,09 cis y trans por 1.000 C, 0,832 vinilideno por 1.000 C, lo que significa que la R_v es 0,08. Este ejemplo demuestra la identificación de un catalizador que tiene una R_v sustancialmente más baja que los catalizadores en los Ejemplos 1-3.

Ejemplo 5

Copolimerización de etileno y 1-octeno usando el Catalizador D

Mediante el uso del procedimiento de polimerización en reactor por semilotes en disolución general descrito anteriormente, se agregaron 25 g de 1-octeno con 1442 g de ISOPAR-E. Esto se calentó hasta 165 °C, y se saturó con etileno a una presión total del reactor de aproximadamente 1,16 MPa (166 psi). Se preparó una disolución de catalizador al combinar disoluciones del Catalizador D, borato de armenio y MMAO-3A para proporcionar 4,5 μ moles de Ti, 5,4 μ moles de borato de armenio y 22,5 μ moles de Al. La disolución del catalizador se agregó al reactor según se describe en el procedimiento general. Después de un tiempo de reacción de 2,2 minutos, se abrió la válvula inferior y el contenido del reactor se transfirió a la caldera de vidrio que contenía isopropanol. Se agregó la disolución de aditivo y la disolución del polímero se agitó para mezclar bien. El contenido se vertió en una batea de vidrio, se enfrió y se dejó reposar en una campana durante toda la noche, y se secó en un horno de vacío durante 2 días. El

rendimiento del polímero aislado fue de 50,6 g. La densidad del producto fue de 0,8865 g/mL, el índice de fusión fue 750, el Mw fue 15.200, y la Mn fue 7.000. El análisis de NMR ¹H indicó que había 0,380 grupos vinilo por 1.000 C, 0,972 cis y trans por 1.000 C, 0,955 vinilideno por 1.000 C, lo que significa que la R_v es 0,16.

Ejemplo 6

5 Procedimiento de copolimerización de etileno/1-octeno en disolución continua de 1 galón general

Se suministraron el disolvente ISOPAR-E purificado, etileno, hidrógeno y 1-octeno a un reactor de 1 galón equipado con una camisa para el control de la temperatura y un termopar interno. La alimentación del disolvente al reactor se mide mediante un controlador de flujo másico. Una bomba de diafragma de velocidad variable controla la velocidad de flujo del disolvente y aumenta la presión del disolvente al reactor. La alimentación de 1-octeno se mide mediante un medidor de flujo másico y el flujo se controla mediante una válvula Research Control. El octeno se mezcla con la corriente de disolvente en la succión de la bomba de disolvente y se bombea al reactor con el disolvente. En la descarga de la bomba, se toma una corriente lateral para proporcionar flujos de purga para la línea de inyección de catalizador y el agitador del reactor. El disolvente restante se combina con etileno e hidrógeno y se suministran al reactor. La corriente de etileno se mide con un medidor de flujo másico y se controla con una válvula Research Control. Se usa un controlador de flujo másico para suministrar hidrógeno hacia la corriente de etileno en la salida de la válvula de control de etileno. La temperatura del disolvente/monómero se controla mediante el uso de un intercambiador térmico antes de ingresar al reactor. Esta corriente ingresa por la parte inferior del reactor. Las disoluciones del componente catalizador se miden usando bombas y medidores de flujo másico y se combinan con el disolvente de purga del catalizador. Esta corriente ingresa por la parte inferior del reactor, pero en un puerto diferente que la corriente de monómero. El reactor se pone en funcionamiento lleno de líquido a 3,15 MPa en el manómetro (450 psig) con agitación vigorosa. El flujo del proceso es desde la parte inferior y hacia afuera por la parte superior. Todas las líneas de salida del reactor tienen corriente de vapor y están aisladas. La polimerización se detiene con la adición de una pequeña cantidad de agua, y se pueden agregar otros aditivos y estabilizadores en este momento. La corriente fluye a través de una mezcladora estática y un intercambiador térmico para calentar la mezcla de disolvente/polímero. El disolvente y los monómeros que no hicieron reacción se retiran a presión reducida, y el producto se recupera por extrusión usando un extrusor desvolatilizador. La hebra extrudida se enfría con agua y se corta en gránulos. El funcionamiento del reactor se controla con un ordenador de control del proceso.

Polimerización de etileno/1-octeno usando el Catalizador A y el Catalizador C

Se empleó el procedimiento general para polimerización en disolución continua de 1 galón señalado anteriormente. Se preparó una disolución de catalizador que contenía 10,29 ppm de Ti del Catalizador A y 1,71 ppm de Ti del Catalizador C y se agregó a un tanque de almacenamiento de catalizador de 4 L. Esta disolución se combinó con una corriente continua con una corriente continua de una disolución que contenía borato de armenio en ISOPAR E y una corriente continua de una disolución de MMAO-3A en ISOPAR E para proporcionar una relación de Ti:B:Al total de 1:1,2:6. La disolución de catalizador activada se alimentó de manera continua en el reactor a una velocidad suficiente para mantener la temperatura del reactor a aproximadamente 160 grados C y una conversión de etileno de 95 %. La disolución de polímero se retiró de manera continua de la salida del reactor y se puso en contacto con una disolución que contenía 100 ppm de agua por cada parte de la disolución de polímero y estabilizadores de polímero (es decir, 2333 ppm de Irgaphos 168 y 1168 ppm de Irganox 1010 por parte de polímero). La corriente de salida resultante se mezcló, se calentó en un intercambiador térmico y la mezcla se introdujo en un separador donde el polímero fundido se separó del disolvente y los monómeros sin reaccionar. El polímero fundido resultante se extruyó y cortó en gránulos después de enfriarse en un baño de agua. Para este ejemplo, la concentración de etileno es de aproximadamente 0,8 % del contenido total del reactor en peso, la concentración de polímero es de aproximadamente 16 % del contenido del reactor en peso y la cantidad de hidrógeno agregada al reactor fue 0,14 ppm en peso. Las muestras de producto se recogieron en períodos de tiempo de 1 hora, después de dicho tiempo se determinaron el índice de fusión y la densidad para cada muestra (generalmente aproximadamente 2,27 kg (5 libras) por hora). Se recogieron un total 10 muestras por hora. Se encuentra un resumen de las condiciones de polimerización y las propiedades físicas del polímero resultante en la Tabla I. Los valores para la eficacia, densidad del polímero, I₂ e I₁₀/I₂ en la Tabla I son los resultados de promediar los valores individuales para cada una de las 10 muestras individuales en 1 hora.

50 Ejemplos 7-9

Los Ejemplos 7-9 se llevaron a cabo de manera similar al Ejemplo 6, excepto cuando se indica de cualquier otra manera en la Tabla I a continuación. Para el Ejemplo 7, se recogieron un total 13 muestras por hora. Para el Ejemplo 8, se recogieron 10 muestras por hora, y para el Ejemplo 9, se recogieron 7 muestras por hora.

Tabla I - Condiciones de polimerización y propiedades del polímero resultante

Ejemplo	temperatura, C.	flujo de etileno (kg/h)	flujo de disolvente (kg/h)	flujo de octeno (kg/h)	flujo de H ₂ , sccm	conversión de etileno, %
6	160.3	2.27 (5,00)	12.25 (27,00)	0.39 (0,86)	22.6	95.0
7	160.3	2.27 (5,00)	12.25 (27,00)	0.39 (0,86)	23.6	94.8
8	159.9	2.27 (5,00)	12.25 (27,00)	0.42 (0,93)	47.0	94.8
9	160.6	2.27 (5,00)	12.25 (27,00)	0.35 (0,78)	4.0	96.0

Ejemplo	ppm Ti Cat A/ Cat C	eficacia, g/g Ti	velocidad de producción (kg/h)	densidad de polímero, g/mL	I ₂	I ₁₀ /I ₂
6	10.29/1.71	1 570 095	2.37 (5,22)	0.9221	0.61	18.3
7	10.29/1.71	1 505 411	2.36 (5,20)	0.9223	0.73	17.8
8	8.3/3.7	1 603 527	2.37 (5,22)	0.9214	0.65	15.0
9	11.0/1.0	966 089	2.28 (5,02)	0.9221	0.70	18.3

Ejemplo	%p. de etileno	%p. de polímero	ppm H ₂ de alimentación de reactor	M _w	M _n
6	0.76	15.89	0.14	83 600	19 200
7	0.79	15.82	0.14	85 300	19 700
8	0.79	15.85	0.28	84 100	17 600
9	0.61	15.31	0.02	79 800	20 300

Ejemplos 10 - 13

5 Para el Ejemplo 10, la serie de 10 muestras por hora de polimerización en disolución continua del Ejemplo 6 se combinaron y mezclaron para proporcionar una muestra más grande (aproximadamente 50 libras). El Ejemplo 11 es el resultado de combinar las muestras por hora del Ejemplo 7. El Ejemplo 12 es el resultado de combinar las muestras por hora del Ejemplo 8 y el Ejemplo 13 es el resultado de combinar y mezclar las muestras por hora del Ejemplo 9. Antes de combinar las muestras individuales, se obtuvo una GPC para cada muestra por hora. Cada GPC se desconvolvió para proporcionar una estimación de la división del polímero (la fracción de peso del polímero de alto M_w) y el M_w para cada componente del polímero. Las divisiones promedio y los M_w y M_n promedio se muestra a continuación en la Tabla II.

Tabla II - Propiedades del polímero desconvolidas

Ejemplo	División	M _w de la fracción de alto MW	M _n de la fracción de alto MW	M _w de la fracción de bajo MW	M _n de la fracción de bajo MW	M _{wH} /M _{wL}
10	0,34	201.000	84.500	39.700	16.400	5,06
11	0,31	205.000	88.100	39.500	15.300	5,19
12	0,50	158.000	68.400	27.100	10.600	5,83
13	0,17	254.000	116.000	52.500	17.600	4,84

15 Los interpolímeros de etileno/1-octeno de los Ejemplos 10-13 se caracterizaron mediante numerosas técnicas. La Tabla III resume las propiedades físicas de los cuatro polímeros obtenidos en este estudio. También se incluyen en la Tabla III para comparación los datos para LDPE 6821 y LDPE 170A, que son resinas LDPE de radicales libres comerciales comercializadas por The Dow Chemical Company.

Tabla III - Datos de caracterización

Resina		Ejemplo 11	Ejemplo 12	Ejemplo 13	Ejemplo 10	LDPE 6821	LDPE 170
Densidad	gramos/cc	0,9227	0,9218	0,9224	0,9226	0,9211	0,9225
I ₅		3,53	2,49	3,64	2,70	2,38	2,96
I ₁₀	g/10 min	12,63	9,31	12,85	11,05	8,25	9,86
I ₂	g/10min	0,7287	0,6758	0,6714	0,6805	0,6923	0,5643
I ₁₀ /I ₂	-	17,3	13,8	19,1	16,2	11,9	17,5
Datos GPC							

ES 2 742 501 T3

Resina		Ejemplo 11	Ejemplo 12	Ejemplo 13	Ejemplo 10	LDPE 682I	LDPE 170
Mw	-	83.600	84.100	79.800	85.300	84.000	91.700
Mp	-	37.500	32.800	43.200	40.200	61.300	56.500
Mn	-	19.200	17.600	20.300	19.700	25.300	17.000
Mw/Mn	-	4,35	4,78	3,93	4,33	3,32	5,39
Insaturación por FTIR							
Metilos por 1000 C (FTIR)	-	8,59	8,99	8,37	8,19	16,98	19,13
Trans por 1000 C (FTIR)	-	0,239	0,152	0,306	0,228	0,014	0,012
Vinilos por 1000 C (FTIR)	-	0,11	0,10	0,11	0,11	0,02	0,1850
% en peso de comonomero	%	7,74	8,02	7,50	7,36	-	-
Resistencia en estado fundido	cN	5,0	5,0	5,0	5,0	18,0	
DSC-Frío							
Pico	C	102,40	101,00	102,55	102,48	96,99	96,55
Fusión en calor	J/g	146,10	147,90	147,10	146,10	139,60	139,60
DSC-Calor							
1 Pico	C	115,32	114,50	115,29	115,80	111,70	112,18
Fusión en calor	J/g	150,40	152,30	152,90	146,60	146,30	146,20
CRYSTAF							
Pico	C	89,8	69,8	69,9	70,7	88,9	77,0
Purga	%	1,7	3,0	2,7	2,2	1,3	3,9
Densidad alta	%	97,7	93,9	95,9	95,1	98,4	95,9
ATREF							
1 Pico	C	88,0	87,0	85,0	88,0	84,0	80,0
Purga	%	12,4	12,9	8,1	9,6	14,0	9,6
Densidad alta	%	82,9	82,7	64,5	81,9	80,5	63,3
Viscosidad de corte							
Eta (0,1000 Hz)	poise	2,10E+05	1,51E+05	2,28E+05	1,68E+05	1,57E+05	2,04E+05
Eta (0,1585 Hz)	poise	1,80E+05	1,34E+05	1,94E+05	1,44E+05	1,44E+05	1,77E+05
Eta (0,2512 Hz)	poise	1,52E+05	1,16E+05	1,63E+05	1,21E+05	1,30E+05	1,52E+05
Eta (0,3981 Hz)	poise	1,27E+05	9,93E+04	1,36E+05	1,00E+05	1,16E+05	1,28E+05
Eta (0,6310 Hz)	poise	1,05E+05	8,37E+04	1,12E+05	8,27E+04	1,01E+05	1,06E+05
Eta (1,0000 Hz)	poise	8,62E+04	6,99E+04	9,22E+04	6,75E+04	8,68E+04	8,63E+04
Eta (1,5850 Hz)	poise	7,05E+04	5,80E+04	7,53E+04	5,50E+04	7,33E+04	6,96E+04
Eta (2,5120 Hz)	poise	5,74E+04	4,79E+04	6,11E+04	4,46E+04	6,10E+04	5,56E+04

ES 2 742 501 T3

Resina		Ejemplo 11	Ejemplo 12		Ejemplo 13	Ejemplo 10	LDPE 682I	LDPE 170
Eta (3,9813 Hz)	poise	4,66E+04	3,94E+04	4,94E+04	3,60E+04	5,00E+04	4,39E+04	
Eta (6,3101 Hz)	poise	3,78E+04	3,23E+04	3,96E+04	2,89E+04	4,04E+04	3,43E+04	
Eta (10,001 Hz)	poise	3,02E+04	2,63E+04	3,17E+04	2,30E+04	3,22E+04	2,67E+04	
Eta (15,850 Hz)	poise	2,41E+04	2,12E+04	2,52E+04	1,83E+04	2,54E+04	2,05E+04	

Resina		Ejemplo 11	Ejemplo 12	Ejemplo 13	Ejemplo 10	LDPE 6821	LDPE 170
Densidad	gramos/cc	0,9227	0,9218	0,9224	0,9226	0,9211	0,9225
l_5		3,53	2,49	3,64	2,70	2,38	2,96
l_{10}	g/10 min	12,63	9,31	12,85	11,05	8,25	9,86
l_2	g/10min	0,7287	0,6758	0,6714	0,6805	0,6923	0,5643
l_{10}/l_2	-	17,3	13,8	19,1	16,2	11,9	17,5
Eta (25,121 Hz)	poise	1,91E+04	1,70E+04	2,00E+04	1,44E+04	1,98E+04	1,57E+04
Eta (39,813 Hz)	poise	1,51E+04	1,35E+04	1,58E+04	1,13E+04	1,52E+04	1,19E+04
Eta (63,101 Hz)	poise	1,18E+04	1,05E+04	1,25E+04	8,82E+03	1,16E+04	8,94E+03
Eta (100,00 Hz)	poise	9,22E+03	8,11E+03	9,79E+03	6,32E+03	8,75E+03	6,68E+03

5 Las Figuras 2A y 2B son gráficos de los datos de viscosidad de corte para cada uno de los cuatro interpolímeros de etileno de los Ejemplos 10 - 13, así como para LDPE 6821 y LDPE 170. Los datos de viscosidad de corte para cada polímero se obtuvieron a partir de un espectrómetro mecánico Rheometrics (modelo RMS 800). La viscosidad de corte dinámica para cada muestra se midió como una función de la velocidad de corte. El RMS 800 se usó a 230 ° C. El porcentaje de tensión fue de 10 %, que está en la región viscoelástica lineal, y se empleó un barrido de frecuencia en el intervalo de 0,1 - 100 rad/s con purga de nitrógeno. Las placas paralelas se posicionaron de tal manera que tuvieran una separación de 1,5 a 2 mm. Según indican las Figuras 2A y 2B, el comportamiento reológico de los cuatro polímeros obtenidos a partir de las Pasadas 1-4 fue sustancialmente similar a LDPE 6821 y LDPE 170. Esto sugiere que los interpolímeros tienen características de capacidad de procesamiento sustancialmente similares al polietileno de baja densidad de índice de fusión y densidad similares.

15 La resistencia en estado fundido de los interpolímeros de etileno de las Pasadas 11-13 se midió según el procedimiento descrito más adelante, junto con LDPE 6821, LDPE 5271 y LDPE 5291 para comparación. Las mediciones de resistencia en estado fundido se llevaron a cabo en un Goettfert Rheotens acoplado a reómetro capilar Instron. Una colada de polímero se extruyó a través de un molde capilar (molde plano, ángulo de 180 grados) con un diámetro de capilar de 2,1 mm y una relación de aspecto (longitud de capilar/radio de capilar) de 20 a una velocidad de émbolo constante. Por lo tanto, la colada de polímero se sometió a una velocidad de corte de pared aparente constante. La colada extrudida se estiró posteriormente mediante un par de ruedas dentadas a una distancia de 100 mm desde la salida del capilar. La velocidad rotativa de las ruedas se aumentó linealmente con el tiempo mientras se supervisaba la fuerza de estiramiento. La resistencia en estado fundido se informó como la meseta de fuerza (cN) antes de que se rompiera la hebra. Las siguientes condiciones se usaron en las mediciones de la resistencia en estado fundido:

Temperatura = 190 °C.

25 Velocidad de émbolo = 0,423 mm/s

Aceleración de rueda = 2,4 mm/s/s

Diámetro del capilar = 2,1 mm

Longitud del capilar = 42 mm

Diámetro del tambor = 9,52 mm

- 5 La Figura 3 muestra las curvas de resistencia en estado fundido para los polímeros. En esta Figura, la Pasada 1 corresponde al Ejemplo 11, la Pasada 2 corresponde al Ejemplo 12 y la Pasada 3 corresponde al Ejemplo 13. Como se observa en la Figura 3, la resistencia en estado fundido de los interpolímeros de etileno de los Ejemplos 11-13 es más baja que la del polietileno de baja densidad.

- 10 Se produjeron películas por soplado mediante extrusión de burbuja simple a partir de los interpolímeros de etileno, así como el polietileno de baja densidad para comparación. La extrusión de burbuja simple convencional (también conocida como procesos de película con soplado en caliente) se describe, por ejemplo, en la Encyclopedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer, 3rd. John Wiley and Sons, Nueva York, 1981, tomo 16, págs. 416-417 y tomo 18, págs. 191-192. La Tabla IV resume los datos de fabricación de película obtenidos a partir de los polímeros.

Tabla IV - Datos de fabricación de película

Resina		Ejemplo 11	Ejemplo 12	Ejemplo 13	Ejemplo 10	LDPE 6821	LDPE 170
Densidad	gramos/cc	0,9227	0,9218	0,9224	0,9226	0,9211	0,9225
I ₅		3,53	2,49	3,64	2,70	2,38	2,96
I ₁₀	g/10 min	12,63	9,31	12,85	11,05	8,25	9,86
I ₂	g/10min	0,7287	0,6758	0,6714	0,6805	0,6923	0,5643
I _{10/12}	-	17,3	13,8	19,1	16,2	11,9	17,5
Velocidad de captación		50,2	50,3	50,4	50,3	45,4	50,3
FLH	cm (pulg.)	27,9 (11)	27,9 (11)	27,9 (11)	27,9 (11)	27,9 (11)	27,9 (11)
Ajustes del extrusor		50	54	50	50	50	50
Amps		29	27	28	30	30	22
TPM		430	429	428	430	429	458
Planeidad	cm (pulg.)	30,5 (12)	30,5 (12)	30,5 (12)	30,5 (12)	30,5 (12)	30,5 (12)
Espesor (calibre)	µm (mil)	38,1 (1,50)	38,1 (1,50)	38,1 (1,50)	38,1 (1,50)	38,1 (1,50)	38,1 (1,50)
Datos de película monocapa							
Transparencia	% de trans.	96,5	95,7	96,6	93,5	88,1	87,2
Brillo 20	-	52,23	53,02	51,85	43,95	47,74	30,48
Brillo 45	-	60,51	60,21	61	58,29	70,57	59,57

ES 2 742 501 T3

Resina		Ejemplo 11	Ejemplo 12	Ejemplo 13	Ejemplo 10	LDPE 6821	LDPE 170
Opacidad	%	8,67	8,80	8,22	9,193	5,803	9,577
Dardo A	gramos	194	232	176	190	132	104
Dardo B	gramos	126	134	112	114	100	100
Resina		Ejemplo 11	Ejemplo 12	Ejemplo 13	Ejemplo 10	LDPE 6821	LDPE 170
Densidad	gramos/cc	0,9227	0,9218	0,9224	0,9226	0,9211	0,9225
I ₅		3,53	2,49	3,64	2,70	2,38	2,96
I ₁₀	g/10 min	12,63	9,31	12,85	11,05	8,25	9,86
I ₂	g/10 min	0,7287	0,6758	0,6714	0,6805	0,6923	0,5643
I _{10/12}	-	17,3	13,8	19,1	16,2	11,9	17,5
Rasgado Elmendorf A CD	gramos	625,6	758,4	579,2	596,8	254,4	148,8
Rasgado Elmendorf A MD	gramos	201,6	305,6	132,8	190,4	128,0	124,8
Rasgado Elmendorf B CD	gramos	704,0	760,0	622,4	728,0	190,4	107,2
Rasgado Elmendorf B MD	gramos	225,6	254,4	142,4	164,8	120	97,6
Norm. Elm. Rasgado A CD	gramos/mil	406,2	463,7	378,6	380,2	157,7	99,4
Norm. Elm. Rasgado A MD	gramos/mil	127,9	204,8	89,8	116,1	74,7	86,1
Norm. Elm. Rasgado B CD	gramos/mil	434,3	528,8	433,7	482,0	155,4	71,1
Norm. Elm. Rasgado B MD	gramos/mil	145,0	254,4	92,19	104,13	69,47	67,0
Secante CD 1 %	MPa (psi)	255,6 (36518,46)	221,9 (31697,12)	250,5 (35788,58)	244,4 (34909,26)	213,1 (30444,14)	232,9 (33276,52)

ES 2 742 501 T3

Resina		Ejemplo 11	Ejemplo 12	Ejemplo 13	Ejemplo 10	LDPE 6821	LDPE 170
Secante CD 2 %	MPa (psi)	213,9 (30559,16)	187,0 (26707,56)	207,1 (29580,72)	205,7 (29388,9)	183,8 (26257,58)	200,7 (28666,24)
Secante MD 1 %	MPa (psi)	236,3 (33759,6)	211,1 (30164,16)	234,6 (33517,68)	221,7 (31673,16)	180,6 (25802,62)	210,9 (30126,68)
Secante MD 2 %	MPa (psi)	200,5 (28649,08)	181,8 (25965,7)	199,2 (28452,58)	193,1 (27587,1)	161,0 (22998,68)	185,7 (26521,04)
Carga de rotura	kg (lb.)	6,8 (15)	7,3 (16)	6,2 (13,64)	6,9 (15,3)	5,8 (12,82)	3,8 (8,26)
Alargamiento	cm (pulg.)	12,6 (4,98)	14,0 (5,52)	11,5 (4,52)	12,3 (4,84)	7,4 (2,92)	6,0 (2,36)
Energía en la rotura	kg-m (pulg.-lb.)	69,3 (41,754)	81,0 (48,804)	57,7 (34,752)	68,5 (41,262)	33,0 (19,868)	17,3 (10,41)
Carga pico	kg (lb.)	6,8 (14,994)	7,3 (15,994)	6,2 (13,634)	6,9 (15,296)	5,8 (12,806)	3,7 (8,248)
Punción	KN/m ² (pie-lb./pulg. cub.)	150552,4 (169,16)	180153,8 (202,42)	126522,4 (142,16)	148968,2 (167,38)	66678,8 (74,92)	42773,4 (48,06)
Espesor de punción	µm (mil)	41,7 (1,64)	40,6 (1,6)	41,2 (1,62)	41,7 (1,64)	44,7 (1,76)	36,6 (1,44)
Alargamiento CD%	%	781,88	754,94	781,36	751,82	659,4	617,36
Carga de rotura CD	N (lb. de fuerza)	40,08 (9,16)	41,7 (9,38)	38,9 (8,74)	40,4 (9,08)	28,9 (6,5)	20,6 (4,64)
Alargamiento en la rotura CD	cm (pulg.)	39,7 (15,62)	38,4 (15,1)	39,7 (15,62)	38,2 (15,04)	33,51 (13,18)	31,4 (12,36)
Energía en la rotura CD	kg-m (pulg.-lb.)	104,3 (62,836)	93,2 (56,184)	102,2 (61,612)	98,2 (59,21)	75,6 (45,562)	52,6 (31,722)
Espesor CD	µm (mil)	34,7 (1,368)	35,6 (1,184)	33,3 (1,312)	34,2 (1,348)	38,0 (1,496)	30,9 (1,216)
Tenacidad CD	KN/m ² (pie-lb./pulg. cub.)	3406256,1 (3827,254)	3518422,8 (3953,284)	3481710,3 (3912,034)	3258079,9 (3660,764)	2260811,8 (2540,238)	1936798,4 (2176,178)
CD última por tracción	MPa (psi)	47,0 (6711,9)	55,5 (7925,8)	46,6 (6658,36)	47,1 (6729,14)	30,5 (4352,1)	26,8 (3822,42)
Carga de deformación CD	N (lb. de fuerza)	11,2 (2,52)	9,3 (2,1)	10,9 (2,44)	11,0 (2,48)	10,7 (2,4)	8,9 (2)
Resistencia a la deformación	MPa (psi)	12,8 (1831,74)	12,5 (1778,2)	12,9 (1848,74)	12,9 (1836,4)	11,3 (1610,88)	11,5 (1640,52)

ES 2 742 501 T3

Resina		Ejemplo 11	Ejemplo 12	Ejemplo 13	Ejemplo 10	LDPE 6821	LDPE 170
CD							
Esfuerzo de deformación CD	%	14,624	14,62	14,574	14,614	15,234	14,588
Alargamiento % MD	%	635,5	643,88	663,08	645,48	365,88	349,88
Carga de rotura MD	N (lb. de fuerza)	41,3 (9,28)	45,5 (10,22)	40,2 (9,04)	43,9 (9,86)	30,5 (6,86)	22,7 (5,1)
Alargamiento en la rotura MD	cm (pulg.)	32,3 (12,72)	32,7 (12,86)	33,7 (13,26)	32,8 (12,9)	18,5 (7,3)	17,8 (7)
Energía en la rotura MD	kg-m (pulg.-lb.)	96,4 (58,104)	98,5 (59,438)	101,8 (61,346)	102,3 (61,676)	61,5 (37,076)	45,4 (27,388)
Espesor MD	µm (mil)	34,2 (1,348)	32,3 (1,272)	32,5 (1,28)	33,3 (1,312)	36,3 (1,428)	31,1 (1,224)
Tenacidad MD	KN/m ² (pie-lb./pulg. cub.)	3199053,4 (3594,442)	3465045,9 (3893,3)	3560128,2 (4000,144)	347874,3 (3908,07)	1927428,5 (2165,65)	1661256,2 (866,58)
DMD última por tracción	MPa (psi)	48,2 (6889,28)	56,3 (8037,54)	49,5 (7076,54)	52,5 (7502,48)	33,5 (4786,9)	29,2 (4167,2)
Carga de deformación MD	N (lb. de fuerza)	10,5 (2,36)	9,9 (2,22)	10,1 (2,28)	10,4 (2,34)	11,1 (2,5)	9,4 (2,12)
Resistencia a la deformación MD	MPa (psi)	12,29 (1756,3)	12,22 (1746,26)	12,48 (1782,8)	12,48 (1783,28)	12,18 (1740,08)	12,17 (1738,36)
Esfuerzo de deformación MD	%	14,778	14,77	15,226	14,802	15,292	14,97
Encogimiento							
MD (1)	%	74,4	74,4	76,9	74,4	79,3	77,4
MD (2)	%	73,4	73,9	76,4	75,4	79,8	78,3
CD (1)	%	21,8	29,1	25,2	25,2	19,3	25,2
CD (2)	%	24,2	24,2	24,2	24,2	19,8	25,7
Sello término monocapa							
110	N (lb. de	0,18 (0,04)	0,29 (0,066)	1,01 (0,228)	0,12 (0,028)	1,50 (0,388)	2,34 (0,526)

ES 2 742 501 T3

Sello término monocapa							
	fuerza)						
120	N (lb. de fuerza)	15,65 (3,518)	15,90 (3,574)	15,54 (3,494)	18,35 (4,126)	19,09 (4,292)	15,68 (3,524)
Resina		Ejemplo 11	Ejemplo 12	Ejemplo 13	Ejemplo 10	LDPE 6821	LDPE 170
Densidad	gramos/cc	0,9227	0,9218	0,9224	0,9226	0,9211	0,9225
I ₅		3,53	2,49	3,64	2,70	2,38	2,96
I ₁₀	g/10min	12,63	9,31	12,85	11,05	8,25	9,86
I ₂	g/10min	0,7287	0,6758	0,6714	0,6805	0,6923	0,5643
I _{10/12}		17,3	13,8	19,1	16,2	11,9	17,5
130	N (lb. de fuerza)	17,7 (3,984)	14,6 (3,284)	14,2 (3,195)	18,3 (4,105)	18,5 (4,148)	17,2 (3,866)
140	N (lb. de fuerza)	16,5 (8,706)	12,9 (2,896)	14,2 (3,196)	14,3 (3,212)	21,7 (4,872)	15,7 (3,532)
150	N (lb. de fuerza)	14,1 (3,17)	12,2 (2,748)	8,9 (1,992)	13,7 (3,078)	23,8 (5,352)	16,2 (3,648)
HSIT 21b)	C	107,47	106,92	115,28	109,39	104,23	105,11
Adherencia en caliente							
110	N	0,151	0,183	0,162	0,173	0,188	0,25
120	N	0,478	1,512	0,733	0,844	1,195	0,798
130	N	2,436	2,731	2,695	2,727	1,361	1,075
140	N	3,307	3,455	1,857	1,994	1,313	0,959
150	N	1,602	1,571	1,362	1,434	1,198	0,702
160	N	2,413	1,692	1,369	0,495	1,166	0,524
170	N						
HTIT (2 N)	C	127,77	124,00	126,46	126,14	168,49	163,39
Últ. HT	N	3,307	3,455	2,695	2,727	1,361	1,075

La Figura 4 es un gráfico de la resistencia de sello térmico como una función de la temperatura para los polímeros. La Figura 5 es un gráfico de adherencia en caliente medida en térmicos de la carga pico como una función de la temperatura para los polímeros. Como se muestra en las Figuras 4 y 5, los interpolímeros de etileno de las Pasadas 1-4 tienen propiedades de sello térmico y adherencia en caliente similares a las del polietileno de baja densidad. Para los polímeros de los Ejemplos 10-13, se observó que se obtuvo una buena eficacia del catalizador (1,6 MM g/g a 160 ° C, y 95 % de conversión de etileno), que aumenta con un aumento de la división del polímero. Además, se obtuvo una relación de flujo de fusión, I_{10}/I_2 , en el intervalo de 13,8-19,1. La capacidad de procesamiento según se indica por los amps del extrusor y la contrapresión de cada uno de los interpolímeros de etileno fue equivalente o mejor que LDPE 6821 o LDPE 170A. La estabilidad de burbuja fue muy buena, aunque la resistencia en estado fundido fue relativamente más baja que LDPE de densidad e índice de fusión equivalentes. Además, las propiedades ópticas del interpolímero de etileno fueron excelentes, mientras que las propiedades de Dardo y Rasgado superaron significativamente las de LDPE 6821 y LDPE 170A. Finalmente, el comportamiento reológico de los interpolímeros de etileno fue muy similar al de LDPE de índice de fusión y densidad similares.

Ejemplos 14 - 19

Se llevó a cabo una serie de reacciones de polimerización para obtener interpolímeros de etileno/1-octeno a partir de etileno y 1-octeno con una densidad de aproximadamente 0,920 g/cc y I_2 de aproximadamente 1,0. Además, la diana para los interpolímeros de etileno era tener un nivel relativamente más bajo de la fracción de alto peso molecular. Se siguió el procedimiento general del Ejemplo 6, excepto que la reacción de polimerización se llevó a cabo a 140 ° C. con una velocidad de conversión de etileno de 85 %. Se usaron el Catalizador A y el Catalizador C en las reacciones de polimerización. Se obtuvieron seis polímeros diferentes con una división que varía de 0 a 0,17. Se midió la relación de flujo de fusión I_{10}/I_2 para cada polímero y los resultados se resumen en la Tabla V a continuación.

Tabla V - Condiciones de polimerización y propiedades del polímero resultante

Ejemplo	temperatura, C.	flujo de etileno (kg/h)	flujo de disolvente (kg/h)	flujo de octeno (kg/h)	flujo de H ₂ , sccm	conversión de etileno, %
14	140.3	2.45 (5,4)	15,9 (35)	0,45 (1,00)	20	85,4
15	140.0	2.45 (5,4)	15,9 (35)	0,46 (1,01)	20	85,1
16	140.0	2.45 (5,4)	15,9 (35)	0,45 (1,00)	28	85,3
17	140.1	2.45 (5,4)	15,9 (35)	0,44 (0,98)	22,4	85,7
18	140.0	2.45 (5,4)	15,9 (35)	0,48 (1,05)	33	85,3
19	140.3	2.45 (5,4)	15,9 (35)	0,50 (1,10)	37,4	85,5

Ejemplo	ppm Ti Cat A/ ppm Cat C	eficacia, g/g Ti	División diana	densidad de polímero, g/mL	I_2	I_{10}/I_2
14	4.1/0.00	4 600 000	0.00	0.9194	1.02	9.28
15	3.4/0.017	4 500 000	0.01	0.9195	0.95	9.44
16	2.14/0.107	4 900 000	0.09	0.9207	1.00	11.04
17	3.34/0.083	4 500 000	0.05	0.9197	1.01	10.10
18	2.09/0.157	5 500 000	0.13	0.9209	1.01	12.04
19	2.05/0.205	4 800 000	0.17	0.9203	1.05	13.1

Ejemplo	Velocidad de producción de polímero (kg/h)	%p de etileno en contenido del reactor	%p de polímero en contenido del reactor	ppm H ₂ de alimentación de reactor
14	2,33 (5,13)	1,90	12,39	0,10
15	2,32 (5,11)	1,94	12,34	0,09
16	2,31 (5,09)	1,92	12,29	0,13
17	2,33 (5,14)	1,87	12,42	0,11
18	2,31 (5,09)	1,92	12,28	0,16
19	2,32 (5,11)	1,89	12,31	0,18

Los datos en la Tabla V indican que la relación de flujo de fusión (I_{10}/I_2) aumenta casi linealmente como una función de la fracción de alto peso molecular entre 0 y 0,17. También se observó que la capacidad de procesamiento aumentada no surgió a expensas de una eficacia del catalizador reducida. De hecho, la eficacia general en realidad aumentó en estos procesos a medida que aumentó la relación de flujo de fusión.

Ejemplo 20

Este Ejemplo demuestra el uso de un catalizador con R_v más baja como el catalizador de bajo Mw y un catalizador con R_v más alta como catalizador de alto Mw en una polimerización en disolución continua.

Se suministraron el disolvente ISOPAR-E purificado, etileno, hidrógeno y 1-octeno a un reactor de 1 galón encamisado equipado con una camisa para el control de la temperatura y un termopar interno. La alimentación del

disolvente al reactor se mide mediante un controlador de flujo másico. Una bomba de diafragma de velocidad variable controla la velocidad de flujo del disolvente y aumenta la presión del disolvente al reactor. La alimentación de 1-octeno se mide mediante un medidor de flujo másico y el flujo se controla mediante una válvula Research Control. El octeno se mezcla con la corriente de disolvente en la succión de la bomba de disolvente y se bombea al reactor con el disolvente. En la descarga de la bomba, se toma una corriente lateral para proporcionar flujos de purga para la línea de inyección de catalizador y el agitador del reactor. El disolvente restante se combina con etileno e hidrógeno y se suministran al reactor. La corriente de etileno se mide con un medidor de flujo másico y se controla con una válvula Research Control. Se usa un controlador de flujo másico para suministrar hidrógeno hacia la corriente de etileno en la salida de la válvula de control de etileno. La temperatura del disolvente/monómero se controla mediante el uso de un intercambiador térmico antes de ingresar al reactor. Esta corriente ingresa por la parte inferior del reactor. Las disoluciones del componente catalizador se miden usando bombas y medidores de flujo másico y se combinan con el disolvente de purga del catalizador. Esta corriente ingresa por la parte inferior del reactor, pero en un puerto diferente que la corriente de monómero. El reactor se pone en funcionamiento lleno de líquido a 3,15 MPa en el manómetro (450 psig) con agitación vigorosa. El flujo del proceso es desde la parte inferior y hacia afuera por la parte superior. Todas las líneas de salida del reactor tienen corriente de vapor y están aisladas. La polimerización se detiene con la adición de una pequeña cantidad de agua, y se pueden agregar otros aditivos y estabilizadores en este momento. La corriente fluye a través de una mezcladora estática y un intercambiador térmico para calentar la mezcla de disolvente/polímero. El disolvente y los monómeros que no hicieron reacción se retiran a presión reducida, y el producto se recupera por extrusión usando un extrusor desvolatilizador. La hebra extrudida se enfría con agua y se corta en gránulos. El funcionamiento del reactor se controla con un ordenador de control del proceso.

Un tanque de catalizador de 4 L se llena con una disolución en ISOPAR E de rac-dimetilsilano bis(indenil)hafnio dimetilo a una concentración de 8,0 ppm Hf. Un segundo tanque de catalizador de 4 L se llena con una disolución de Catalizador C a una concentración de 4,0 ppm. Se proporcionan tanques adicionales con una disolución de N,N-dioctadecilanilinio tetrakis(pentafluorofenil)borato en ISOPAR E a una concentración de 100 ppm de B, y MMAO-3A en ISOPAR E a una concentración de 100 ppm de Al. ISOPAR E se alimenta de manera continua en el reactor a 12,3 kg (27,0 libras) por hora, y 1-octeno a 0,23 kg (0,50 libras) por hora. Las dos disoluciones de catalizador se agregan inicialmente a una relación en volumen de 1:1, junto con suficiente N,N-dioctadecilanilinio tetrakis(pentafluorofenil)borato en ISOPAR E y MMAO-3A en ISOPAR E para mantener una relación molar de metal de transición total (Hf + Ti) :B : Al de 1 : 1,2: 5 a una velocidad suficiente para mantener una conversión de etileno de 95 % y una temperatura de reacción de 165 grados C. La velocidad de flujo del Catalizador C se ajusta para mantener un índice de fusión de producto de 1,0, mientras se mantiene una conversión de etileno de 95 % y una temperatura del reactor de 165 grados C al ajustar la temperatura de la camisa del reactor. La relación molar del aluminio se puede ajustar para optimizar la eficacia general del catalizador. El producto altamente procesable se recoge y se puede usar para producir películas sopladas que tienen un excelente equilibrio de propiedades de rasgado y módulo.

Ejemplo 21

Se sigue el procedimiento del Ejemplo 20, excepto que en lugar de 1-octeno, se alimenta 1-buteno en el reactor a 1 kg (2,2 libras) por hora, por hora, el catalizador de bajo peso molecular es el Catalizador D con 6,0 ppm de Ti, el catalizador de alto peso molecular es el Catalizador B con 6,0 ppm de Ti, la temperatura del reactor es de 145 grados C, y también se alimenta 1,7-octadieno en el reactor a una velocidad suficiente para mantener un 0,1 % en peso de 1,7-octadieno en el producto polimérico con una conversión de etileno de 92 %. La velocidad de adición del Catalizador B se ajusta para mantener un índice de fusión de producto de 0,7, mientras se mantiene una conversión de etileno general y la temperatura del reactor al controlar la temperatura de la camisa del reactor. El producto altamente procesable es útil para una amplia gama de aplicaciones que incluyen aplicaciones de alambre y cable, películas, artículos moldeados y espumas.

Ejemplo 22

Se sigue el procedimiento del Ejemplo 21, excepto que se alimenta 1-buteno en el reactor a 1,63 kg (3,6 libras) por hora, el catalizador de bajo peso molecular es el Catalizador D con 6,0 ppm de Ti, el catalizador de alto peso molecular es el Catalizador B con 6,0 ppm de Ti, la temperatura del reactor es de 140 grados C, y también se alimenta norbornadieno en el reactor a una velocidad suficiente para mantener un 0,1 % en peso de norbornadieno en el producto polimérico con una conversión de etileno de 92 %. La velocidad de adición del Catalizador B se ajusta para mantener un índice de fusión de producto de 1,0, mientras se mantiene una conversión de etileno general y la temperatura del reactor al controlar la temperatura de la camisa del reactor. El producto altamente procesable es útil para una amplia variedad de aplicaciones que incluyen aplicaciones de alambre y cable, películas, artículos moldeados y espumas blandas.

Ejemplo 23

Se prepara un catalizador Ziegler-Natta heterogéneo sustancialmente según la patente estadounidense 4.612.300 (Ejemplo P) al agregar secuencialmente a un volumen de ISOPAR E una lechada de cloruro de magnesio anhidro en ISOPAR E, una disolución de EtAlCl_2 en hexano, y una disolución de $\text{Ti}(\text{O}-i\text{Pr})_4$ en ISOPAR E, para proporcionar una

composición que contiene una concentración de magnesio de 0,17 M y una relación de Mg/Al/Ti de 40/12/3.

Se sigue el procedimiento del Ejemplo 20, excepto que se conecta un segundo reactor de tamaño de 1 galón en serie después del primer reactor, se alimenta 1-octeno en el primer reactor, el catalizador de bajo peso molecular es el Catalizador A con 8,0 ppm de Ti, el catalizador de alto peso molecular es el Catalizador C con 4,0 ppm de Ti, la temperatura del reactor es de 150 grados C, y los flujos de los dos catalizadores y 1-octeno se ajustan para producir un polímero con densidad de 0,908 con una división de 50 % a un índice de fusión de 0,10 con una conversión de etileno de 90 %. Se agregan etileno y octeno adicionales al segundo reactor junto con disolvente adicional. Se agrega un catalizador Ziegler/Natta con base de titanio (preparado según se describió anteriormente) al segundo reactor (después de poner en contacto con una disolución de trietil aluminio (TEA) en una relación de Ti : TEA de 1:8) a una velocidad suficiente para producir 55 % en peso del producto polimérico general a partir del segundo reactor a una temperatura de 195 grados C, y un índice de fusión general de 1,6 y una densidad general de 0,920 g/mL. Se usa hidrógeno en el primer y segundo reactor según sea necesario para controlar el peso molecular. El producto altamente procesable es útil para numerosas aplicaciones que incluyen películas, especialmente películas para invernaderos y usos agrícolas, revestimientos y artículos moldeados.

15 Ejemplo 24

Se sigue el procedimiento general del Ejemplo 20 excepto que en lugar de 1-octeno, se alimenta estireno en el reactor a 1,08 kg (2,37 libras) por hora, se alimenta tolueno en el reactor en lugar de ISOPAR E como el disolvente a una velocidad de 14,05kg/h (30,97 libras/hr), se alimenta etileno al reactor a 1,81 kg/hr (4,00 libras/h), la disolución de catalizador está contenida en un tanque simple que contiene una disolución de 20 ppm de Ti del Catalizador D y 10,0 ppm de Ti del Catalizador A (ambos catalizadores en tolueno), se alimenta hidrógeno en el reactor a 10 sccm, la temperatura del reactor es de 120 grados C y la conversión de etileno es de 92 %. El producto altamente procesable se aísla y se puede usar en aplicaciones de moldeo, espumas y una variedad de aplicaciones distintas.

Ejemplo 25

Se sigue el procedimiento general del Ejemplo 20 excepto que se alimenta 1-octeno en el reactor a una velocidad suficiente para producir un producto con una densidad de 0,940, la disolución de catalizador está contenida en un tanque simple que contiene una disolución de 10 ppm de Ti del Catalizador D y 3 ppm de Ti del Catalizador C (ambos catalizadores en ISOPAR E), la temperatura del reactor es de 150 grados C y la conversión de etileno es de 95 %. El índice de fusión del producto se controla con hidrógeno para proporcionar un índice de fusión de producto de 0,5. El producto altamente procesable se aísla y se puede usar en aplicaciones de moldeo, espumas, especialmente espumas de módulo alto y resistencia alta para envasado de amortiguación y una variedad de aplicaciones distintas.

Ejemplo 26

Polimerización de propileno/1-octeno usando el Catalizador E y el Catalizador F

Se emplea el procedimiento general para la polimerización en disolución continua de 1 galón indicado en el Ejemplo 6, excepto que se usan propileno y una pequeña cantidad de etileno en lugar de etileno para preparar un interpolímero de propileno/1-octeno/etileno isotáctico. Para este ejemplo, la temperatura del reactor es de 55 grados C, se alimenta propileno en el reactor a 9,06 kg/hr (19,97 libras/hora), se mide el etileno en el reactor a 0,06 kg (0,14 libras por hora), se alimenta octeno a 2,26 kg/hr (4,99 libras/hora) y el disolvente ISOPAR E se alimenta a 11,01 kg (24,27 libras) por hora. Se preparó una disolución de catalizador que contenía 0,70 ppm de Zr del Catalizador E y 0,80 ppm de Zr del Catalizador F y se agregó a un tanque de almacenamiento de catalizador de 4 L. Esta disolución se combinó con una corriente continua con una corriente continua de una disolución que contenía borato de armenio en ISOPAR E y una corriente continua de una disolución de MMAO-3A en ISOPAR E para proporcionar una relación de Zr:B:Al total de 1:1,2:6. La disolución de catalizador activada se alimenta de manera continua en el reactor a una velocidad suficiente para mantener la temperatura del reactor a aproximadamente 55 grados C. Se agrega hidrógeno para controlar el peso molecular del producto. La disolución de polímero se retira de manera continua de la salida del reactor y se pone en contacto con una disolución que contiene 100 ppm de agua por cada parte de la disolución de polímero y estabilizadores de polímero. La corriente de salida resultante se mezcla, se calienta en un intercambiador térmico y la mezcla se introduce en un separador donde el polímero fundido se separa del disolvente y los monómeros sin reaccionar. El polímero fundido resultante se extruye y corta en gránulos después de enfriarse en un baño de agua. Las muestras de producto se recogen en periodos de tiempo de 1 hora, después de dicho tiempo se determinan el índice de fusión y la densidad para cada muestra. Se recoge un interpolímero de propileno/1-octeno/etileno con un punto de fusión de aproximadamente 75 grados C, y un índice de fusión de aproximadamente 2.

Ejemplo 27

55 Interpolímero de propileno/1-octeno/etileno

Se emplea el procedimiento general para la polimerización en disolución continua de 1 galón indicado en el Ejemplo 6, excepto que se usan propileno y una pequeña cantidad de etileno en lugar de etileno para preparar un

interpolímero de propileno/1-octeno/etileno isotáctico. Para este ejemplo, la temperatura del reactor es de 75 grados C, se alimenta propileno en el reactor a 5,22 kg/hr (11,5 libras/hora), se mide el etileno en el reactor a 0,07 kg por hora (0,15 libras por hora), se alimenta octeno a 0,53 kg/hr (1,17 libras/hora) y el disolvente ISOPAR E se alimenta a 16,33 kg (36,0 libras por hora). Se preparó una disolución de catalizador que contenía 0,70 ppm de Zr del Catalizador E y 0,30 ppm de Zr del Catalizador F y se agregó a un tanque de almacenamiento de catalizador de 4 L. Esta disolución se combinó con una corriente continua con una corriente continua de una disolución que contenía borato de armenio en ISOPAR E y una corriente continua de una disolución de MMAO-3A en ISOPAR E para proporcionar una relación de Zr:B:Al total de 1:1,2:6. La disolución de catalizador activada se alimenta de manera continua en el reactor a una velocidad suficiente para mantener la temperatura del reactor a aproximadamente 75 grados C. Se agrega hidrógeno para controlar el peso molecular del producto. La disolución de polímero se retira de manera continua de la salida del reactor y se puso en contacto con una disolución que contiene 100 ppm de agua por cada parte de la disolución de polímero y estabilizadores de polímero. La corriente de salida resultante se mezcla, se calienta en un intercambiador térmico y la mezcla se introduce en un separador donde el polímero fundido se separa del disolvente y los monómeros sin reaccionar. El polímero fundido resultante se extruye y corta en gránulos después de enfriarse en un baño de agua. Las muestras de producto se recogen en períodos de tiempo de 1 hora, después de dicho tiempo se determinan el índice de fusión y la densidad para cada muestra. Se recoge un interpolímero de propileno/1-octeno/etileno con un punto de fusión de aproximadamente 110 grados C, y un índice de fusión de aproximadamente 30.

Ejemplo 28

Se empleó el procedimiento general para polimerización en disolución continua de 1 galón señalado en el Ejemplo 6, excepto que se preparó un homopolímero de etileno. Por consiguiente, no se agregaron comonómeros al reactor. Para este ejemplo, la temperatura del reactor fue de 138,4 grados C, se alimentó etileno en el reactor a 2,04 kg (4,5 libras) por hora y el disolvente ISOPAR E se alimentó a 15,38 kg (33,9 libras) por hora. Se preparó una disolución de catalizador que contenía 1,13 ppm de Zr de bis(n-butilciclopentadienil)circonio dimetilo y 0,510 ppm de Ti del Catalizador G y se agregó a un tanque de almacenamiento de catalizador de 4 L. Esta disolución se agregó en una corriente continua con una corriente continua de ISOPAR E en el reactor. En una corriente continua separada de ISOPAR E, se agregó al reactor una disolución que contenía borato de armenio en ISOPAR E y una corriente continua de una disolución de MMAO-3A en ISOPAR E para proporcionar una relación de (Zr + Ti):B:Al total de 1:2:17,9. La disolución de catalizador se alimentó de manera continua en el reactor a una velocidad suficiente para mantener la temperatura del reactor a aproximadamente 138,4 grados C y una conversión de etileno de 77,6 %. Se agregó hidrógeno a 230 sccm para controlar el índice de fusión del producto. La disolución de polímero se retiró de manera continua de la salida del reactor y se puso en contacto con una disolución que contiene 100 ppm de agua por cada parte de la disolución de polímero y estabilizadores de polímero. La corriente de salida resultante se mezcló, se calentó en un intercambiador térmico y la mezcla se introdujo en un separador donde el polímero fundido se separó del disolvente y los monómeros sin reaccionar. El polímero fundido resultante se extruyó y cortó en gránulos después de enfriarse en un baño de agua. Las muestras de producto se recogen en períodos de tiempo de 1 hora, después de dicho tiempo se determinan el índice de fusión y la densidad para cada muestra. Una producción de varias horas de un homopolímero de etileno se recogió con un índice de fusión de 0,9 y una I_{10}/I_2 de 7,4.

El análisis de GPC del polímero indicó un producto bimodal ($M_w=108\ 900$, $M_n=2980$, $MWD=36,54$), que podría desconvoluirse en dos componentes. La curva de GPC y la desconvolución en dos picos separados se muestra en la Figura 6. El componente de bajo M_w tenía un M_w de 2690, una M_n de 975 y una MWD de 2,76, y el componente de alto M_w tenía un M_w de 175 920, una M_n de 79 589 y una MWD de 2,21. La relación de M_w entre el componente de alto M_w y el componente de bajo M_w fue de 175 920/2690, que es igual a 65. Este ejemplo demuestra que los intervalos de funcionamiento influyen sobre las propiedades físicas del polímero resultante.

Ejemplos 29 - 31

Repetición del ejemplo 28 con diferentes divisiones

Se siguió el procedimiento del Ejemplo 28, excepto como se indica en la Tabla VI a continuación. Estos ejemplos demuestran, además, la influencia de los intervalos de funcionamiento seleccionados sobre los polímeros obtenidos.

Tabla VI - Condiciones de polimerización y propiedades del polímero resultante

Ejemplo	temperatura grad. C.	flujo de etileno (kg/h)	flujo de disolvente (kg/h)	flujo de H ₂ , sccm	conversión de etileno, %	relación molar (Zr + Ti) : B : Al
28	138.4	2.04 (4.5)	15.4 (33.9)	230	77.6	1 : 2 : 17.9
29	138.4	2.04 (4.5)	15.4 (33.9)	120	79.3	1 : 1.5 : 25
30	138.1	2.04 (4.5)	15.4 (33.9)	97	78.9	1 : 1.6 : 24.6
31	137.7	2.04 (4.5)	15.4 (33.9)	84	78.5	1 : 1.6 : 24.6

Ejemplo	ppm Zr/ ppm Ti	eficacia, g/g Metal	velocidad de producción (kg/h)	División a partir de desconvolución de GPC	I ₂	I ₁₀ /I ₂
28	1.13/0.51	10 880 000	1.58 (3.49)	0.635	0.9	7.4
29	0.39/1.18	17 200 000	1.62 (3.57)	0.916	1.0	6.7
30	0.107/0.680	19 100 000	1.61 (3.55)	0.958	1.0	6.6
31	0.050/0.720	22 800 000	1.60 (3.53)	0.983	1.0	6.5

Ejemplo	Mw	Mn	Mw de alto Mw a partir de desconvolución	Mn de alto Mw a partir de desconvolución	Mw de bajo Mw a partir de desconvolución	Mn de bajo Mw a partir de desconvolución
28	108 900	2 980	175 920	79 589	2 690	975
29	107 700	7 870	121 011	55 272	1 702	677
30	110 700	14 300	118 012	53 516	1 760	685
31	111 400	19 700	117 204	53 559	1 768	673

Ejemplo	%p. de etileno en contenido del reactor	%p. de polímero en contenido del reactor	ppm H ₂ en contenido del reactor	PPM IRGANOX 1010	PPM IRGAFOS 168	M _{wH} /M _{wL} a partir de la desconvolución
28	2.63	9.09	1.18	669	1335	65.4
29	2.43	9.30	0.61	655	1307	71.1
30	2.47	9.24	0.50	658	1314	67.0
31	2.52	9.19	0.43	661	1320	66.3

Ejemplo 32

5 Se sigue el procedimiento del Ejemplo 23, excepto que se usa una disolución de catalizador simple de una mezcla del Catalizador A y el Catalizador C (con 8 ppm de Ti y 2 ppm de Ti, respectivamente), la temperatura del primer reactor es de 150 grados C, y el flujo de la disolución de catalizador mezclada y 1-octeno se ajusta para producir un producto del primer reactor con densidad de 0,920, 0,3 de I₂ con una conversión de etileno de 95 % a una velocidad de producción de 1,36 kg (3 libras) de polímero por hora. La disolución del primer reactor, junto con disolvente, 1-octeno y etileno nuevos se hacen fluir hacia el segundo reactor. Se agrega el catalizador Ziegler-Natta con base de titanio (preparado según se describe en el Ejemplo 23) al segundo reactor a una velocidad suficiente para producir 10 35 % en peso del producto polimérico general a partir del segundo reactor a una temperatura de 195 grados C, y un índice de fusión general de 0,6 a una densidad general de 0,920 g/mL. Se usa hidrógeno en el primer y segundo reactor según sea necesario para controlar el índice de fusión. El producto es útil para aplicaciones de películas encogibles sopladas.

15 Ejemplo 33

20 Se sigue el procedimiento del Ejemplo 23, excepto que se usa una disolución de catalizador simple de una mezcla del Catalizador A y el Catalizador C (con 10 ppm de Ti y 2 ppm de Ti, respectivamente), la temperatura del primer reactor es de 150 grados C, y el flujo de la disolución de catalizador mezclada y 1-octeno se ajusta para producir un producto del primer reactor con densidad de 0,918, 0,5 de I₂ con una conversión de etileno de 95 % a una velocidad de producción de 1,36 kg (3 libras) de polímero por hora. La disolución del primer reactor, junto con disolvente, 1-octeno y etileno nuevos se hacen fluir hacia el segundo reactor. Se agrega el catalizador Ziegler-Natta con base de titanio (preparado según se describe en el Ejemplo 23) al segundo reactor a una velocidad suficiente para producir 25 50 % en peso del producto polimérico general a partir del segundo reactor a una temperatura de 195 grados C, y un índice de fusión general de 5 a una densidad general de 0,918 g/mL. Se usa hidrógeno en el primer y segundo reactor según sea necesario para controlar el índice de fusión. El producto es útil para aplicaciones de recubrimientos de extrusión.

Ejemplo 34

30 Se sigue el procedimiento del Ejemplo 23, excepto que se usa una disolución de catalizador simple de una mezcla del Catalizador A y el Catalizador C (con 5 ppm de Ti y 4 ppm de Ti, respectivamente), la temperatura del primer reactor es de 155 grados C, y el flujo de la disolución de catalizador mezclada y 1-octeno se ajusta para producir un

producto del primer reactor con densidad de 0,908, 1,0 de I₂ con una conversión de etileno de 95 % a una velocidad de producción de 1,36 kg (3 libras) de polímero por hora. La disolución del primer reactor, junto con disolvente, 1-octeno y etileno nuevos se hacen fluir hacia el segundo reactor. Se agrega el catalizador Ziegler-Natta con base de titanio (preparado según se describe en el Ejemplo 23) al segundo reactor a una velocidad suficiente para producir 35 % en peso del producto polimérico general a partir del segundo reactor a una temperatura de 195 grados C, y un índice de fusión general de 1,5 a una densidad general de 0,924 g/mL. Se usa hidrógeno en el primer y segundo reactor según sea necesario para controlar el índice de fusión. El producto es útil para aplicaciones de películas sopladas.

Según se demostró anteriormente, las realizaciones de la invención proporcionan un nuevo proceso para producir polímeros de olefina. El nuevo proceso puede ofrecer una o más de las siguientes ventajas. En primer lugar, los costos asociados con este proceso son similares a los de los procesos catalizados por metaloceno. Se obtiene buena eficacia del catalizador en dicho proceso. La capacidad de procesamiento del polímero producido mediante el proceso es frecuentemente mejor que la de un polímero catalizado por metaloceno producido con un catalizador simple. Por lo tanto, ahora se puede producir un interpolímero con mejor capacidad de procesamiento sin sacrificar la eficacia y, por lo tanto, incurrir en costos más altos. Debido a que se usan al menos dos catalizadores en el proceso de polimerización, se pueden ajustar la división de densidad y la división del polímero al seleccionar los catalizadores adecuados, si se desea. Al controlar la división de densidad y/o la división de polímero, se puede diseñar una serie de polímeros con características y propiedades deseadas. Con dicho proceso, se pueden ajustar la división de densidad y la división del polímero de 0 a 100 %. Mediante la selección adecuada de los catalizadores, también se puede aumentar sustancialmente el nivel de ramificación de cadena larga. Además, se obtiene una estructura de ramificación de cadena larga similar a un peine.

Los polímeros producidos según realizaciones de la invención pueden ofrecer una o más de las siguientes ventajas. En primer lugar, la capacidad de procesamiento y las propiedades ópticas de algunos de los interpolímeros son similares a LDPE, mientras que las propiedades mecánicas de algunos de los interpolímeros son mejores que las de LDPE. Además, la capacidad de procesamiento mejorada no se obtiene a expensas de ampliar de manera excesiva la distribución del peso molecular. Los interpolímeros también conservan muchas de las características y propiedades deseadas de un polímero catalizado por metaloceno. En esencia, algunos interpolímeros preparados según realizaciones de la invención combinan los atributos deseados de LDPE y polímeros catalizados por metaloceno. Las ventajas adicionales son evidentes para los expertos en la técnica.

Aunque la invención se ha descrito con una cantidad limitada de realizaciones, no se pretende que estas realizaciones específicas limiten el alcance de la invención según se describe y reivindica de cualquier otra manera en la presente memoria. Existen modificaciones y variaciones de las realizaciones descritas. Por ejemplo, aunque los catalizadores de alto peso molecular y los catalizadores de bajo peso molecular se describen en referencia a un catalizador de sitio simple o metaloceno, los catalizadores adecuados no se limitan de este modo. También se puede combinar un catalizador Ziegler-Natta con un catalizador de sitio simple o metaloceno, siempre que el catalizador cumpla los criterios de selección para producir un polímero deseado. Un experto en la técnica reconocerá que las actividades del catalizador pueden variar, dependiendo de la temperatura, presión, concentración de monómero, concentración de polímero, presión parcial de hidrógeno, etc. También se reconocerá que los cocatalizadores pueden afectar la capacidad del catalizador para producir interpolímeros y la capacidad para incorporar comonómeros. Por lo tanto, un par de catalizadores que no cumple los criterios de selección en un conjunto de condiciones de reacción, sin embargo, puede usarse en realizaciones de la invención con otro conjunto de condiciones de reacción. Aunque todas las realizaciones se describen en referencia a un par de catalizadores, no se descarta de ningún modo el uso de tres, cuatro, cinco o más catalizadores simultáneamente en un reactor simple con capacidades similares o diferentes de peso molecular e/o incorporación de comonómero. Aunque el proceso se describe en referencia a la producción de interpolímeros, también se pueden producir homopolímeros, tales como homopolietileno, homopolipropileno, homopolibutileno, etc. mediante los procesos descritos en la presente memoria. Se espera que estos homopolímeros tengan un alto nivel de ramificación de cadena larga y, por lo tanto, exhiban capacidad de procesamiento mejorada mientras mantienen las características deseadas que poseen los homopolímeros producidos mediante un catalizador de metaloceno. Se reconocerá que los procesos descritos en la presente memoria se pueden usar para producir terpolímeros, tetrapolímeros o polímeros con cinco o más comonómeros. La incorporación de comonómeros adicionales puede resultar en propiedades beneficiosas que no están disponibles en copolímeros. Aunque se describe que los procesos comprenden una o más etapas, se entenderá que estas etapas se pueden poner en práctica en cualquier orden o secuencia a menos que se indique lo contrario. Estas etapas se pueden combinar o separar. Finalmente, se debe interpretar que cualquier número descrito en la presente memoria significa una aproximación, independientemente de si se usa la palabra "aproximadamente" o "aproximado" para describir el número. Las reivindicaciones adjuntas pretenden abarcar todas las variaciones y modificaciones como dentro del alcance de la invención

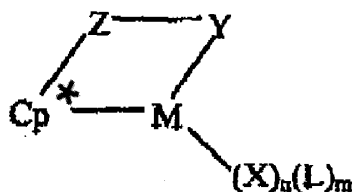
REIVINDICACIONES

1. Un proceso para producir un polímero de olefina que comprende:

poner en contacto uno o más monómeros olefínicos en presencia de al menos un catalizador de alto peso molecular y al menos un catalizador de bajo peso molecular en un reactor simple; y

llevar a cabo la polimerización de los monómeros olefínicos en el reactor en condiciones de polimerización para obtener un polímero de olefina, en donde las condiciones de polimerización son a una temperatura que varía de -50 hasta 250 °C y una presión que varía de atmosférica hasta 1013250,1 kPa (100000 atm)

en donde el catalizador de alto peso molecular y el catalizador de bajo peso molecular incluyen cada uno un compuesto de fórmula:



en donde M es un metal del grupo 3, 4-10, o la serie de lantánidos de la tabla periódica de elementos; Cp* es un grupo ciclopentadienilo o ciclopentadienilo sustituido;

Z es un resto que comprende boro, un miembro del grupo 14 de la tabla periódica de elementos, o azufre u oxígeno, y tiene hasta 40 átomos distintos de hidrógeno, y opcionalmente Cp* y Z juntos forman un sistema de anillo fusionado; X independientemente en cada instancia es un grupo ligando aniónico, dicho X tiene hasta 30 átomos distintos de hidrógeno; n es 2 menos que la valencia de M cuando Y es aniónico, o 1 menos que la valencia de M cuando Y es neutro; L independientemente en cada instancia es un grupo ligando de base de Lewis neutra, dicho L tiene hasta 30 átomos distintos de hidrógeno; m es 0, 1, 2, 3 o 4; e Y es un grupo ligando aniónico o neutro unido a Z y M comprende nitrógeno, fósforo, oxígeno o azufre y tiene hasta 40 átomos distintos de hidrógeno, opcionalmente Y y Z forman juntos un sistema de anillo fusionado;

en donde en las mismas condiciones de temperatura, presión y contenido de monómero (incluida la concentración de comonómero), el catalizador de alto peso molecular y el catalizador de bajo peso molecular incorporan sustancialmente el mismo porcentaje molar de comonómeros en el interpolímero resultante;

en donde el término "sustancialmente el mismo porcentaje molar de comonómero" se cuantifica de la siguiente manera: donde un primer catalizador incorpora menos de 5 %mol de comonómeros en un conjunto de condiciones de polimerización, un segundo catalizador incorpora el mismo porcentaje molar de comonómero dentro de 2 %mol; para un catalizador con 5 %mol a 10 %mol de comonómeros, un segundo catalizador incorpora el mismo porcentaje molar de comonómero dentro de 3 %mol; para un catalizador con 10 %mol a 20 %mol de comonómeros, un segundo catalizador incorpora el mismo porcentaje molar de comonómero dentro de 4 %mol; y para un catalizador con 20 %mol o más de comonómeros, un segundo catalizador incorpora el mismo porcentaje molar de comonómero dentro de 6 %mol; y

en donde el catalizador de alto peso molecular produce un polímero con un peso molecular alto M_{WH} a partir de los monómeros en las condiciones de polimerización, y el catalizador de bajo peso molecular produce un polímero con un peso molecular bajo M_{WL} a partir de los mismos monómeros en condiciones de polimerización, donde M_{WH}/M_{WL} es mayor que 1,3;

en donde el polímero de olefina se caracteriza por un R_v según se define a continuación:

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

en donde [vinilo] es la concentración de grupos vinilo en el polímero de olefina expresada en vinilos/1000 átomos de carbono; [vinilideno], [cis] y [trans] son la concentración de los grupos vinilideno, cis y trans en el polímero de olefina expresada en la cantidad de grupos respectivos por 1000 átomos de carbono,

en donde R_v es 0,12 o mayor.

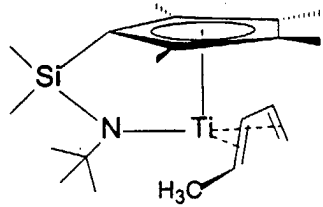
2. El proceso de la reivindicación 1, en donde el catalizador de alto peso molecular tiene una relación de reactividad r_1^H y el catalizador de bajo peso molecular tiene una relación de reactividad r_1^L ; en donde cada uno de r_1^H y r_1^L es 18 o menos y r_1^H/r_1^L es entre 0,2 y 5.

3. El proceso de la reivindicación 1, en donde el catalizador de alto peso molecular se caracteriza por R_v^H , el catalizador de bajo peso molecular se caracteriza por R_v^L , en donde la R_v para cada catalizador se define mediante la siguiente ecuación en términos de un polímero producido mediante el catalizador, cuando se usa solo:

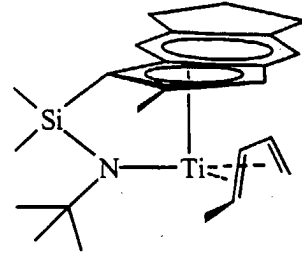
$$R_v = \frac{[\text{vinilo}]}{[\text{vinilo}] + [\text{vinilideno}] + [\text{cis}] + [\text{trans}]}$$

- 5 en donde [vinilo] es la concentración de grupos vinilo en el polímero expresada en vinilos/1000 átomos de carbono; [vinilideno], [cis] y [trans] son la concentración de los grupos vinilideno, cis y trans en el polímero expresada en la cantidad de grupos respectivos por 1000 átomos de carbono,
4. El proceso de la reivindicación 3, en donde R_v^L es 0,12 o mayor, y R_v^H es 0,08 o menor.
5. El proceso de la reivindicación 3, en donde R_v^L es 0,12 o mayor, y R_v^H es 0,08 o mayor.
- 10 6. El proceso de la reivindicación 3, en donde R_v^L es 0,08 o menor, y R_v^H es 0,12 o mayor.
7. El proceso de la reivindicación 3, en donde R_v^L es 0,08 o menor, y R_v^H es 0,12 o menor.
8. El proceso de la reivindicación 1, en donde el proceso es un proceso de disolución continua y el polímero de olefina tiene una concentración en estado constante de 15 % o más en peso del contenido del reactor.
- 15 9. El proceso de la reivindicación 8, en donde el polímero de olefina comprende etileno con una concentración en estado constante de 3,5 % o menos en peso del contenido del reactor.
10. El proceso de la reivindicación 1, en donde la M_{wH}/M_{wL} está entre 4,0 y 40.
11. El proceso de la reivindicación 1, en donde uno de los catalizadores es (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.
- 20 12. El proceso de la reivindicación 1, en donde uno de los catalizadores es (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.
13. El proceso de la reivindicación 1, en donde uno de los catalizadores es (C₅Me₄SiMe₂NⁱBu)Ti(η⁴-1,3-pentadieno).
14. El proceso de la reivindicación 1, en donde el catalizador de alto peso molecular es (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.
- 25 15. El proceso de la reivindicación 1, en donde el catalizador de alto peso molecular es (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.
16. El proceso de la reivindicación 1, en donde el catalizador de bajo peso molecular es (C₅Me₄SiMe₂NⁱBu)Ti(η⁴-1,3-pentadieno).
17. El proceso de la reivindicación 1, en donde los monómeros olefínicos se seleccionan de etileno, propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, vinil-ciclohexeno, estireno, etilideno norborneno, norbornadieno, 1,5-hexadieno, 1,7-octadieno y 1,9-decadieno.
- 30 18. El proceso de la reivindicación 1, en donde el polímero de olefina tiene una estructura similar a un peine.
19. El proceso de la reivindicación 1, en donde el polímero de olefina es un homopolímero y en donde el monómero de olefina es propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, vinil-ciclohexeno, estireno, etilideno norborneno, norbornadieno, 1,5-hexadieno, 1,7-octadieno o 1,9-decadieno.
- 35 20. El proceso de la reivindicación 1, en donde el polímero de olefina es un homopolímero, en donde el homopolímero es polipropileno, polibuteno o poliestireno.
21. El proceso de la reivindicación 1, en donde el polímero de olefina es un homopolímero, en donde el homopolímero tiene 3 ramificaciones de cadena larga por 1000 carbonos.

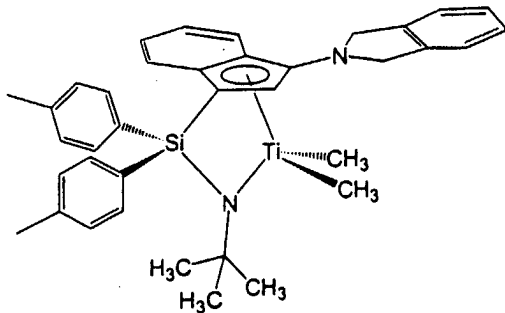
Figura 1



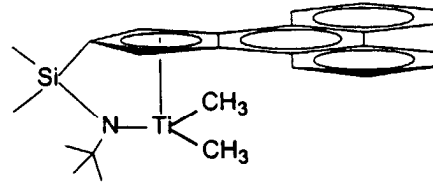
Catalizador A



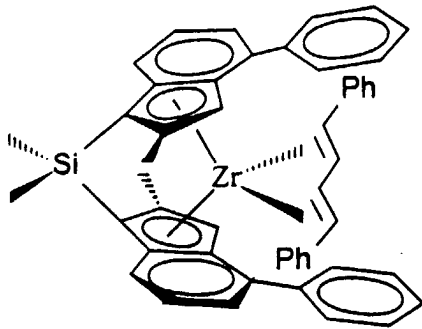
Catalizador B



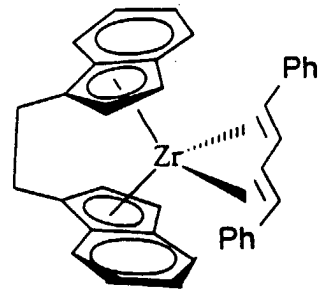
Catalizador C



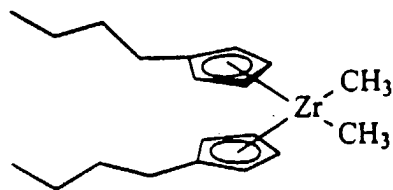
Catalizador D



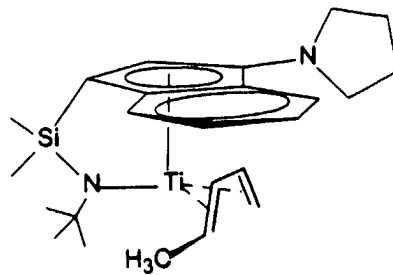
Catalizador E



Catalizador F



Bis(n-butilciclopentadienil)circonio dimetilo



Catalizador G

Figura 2A

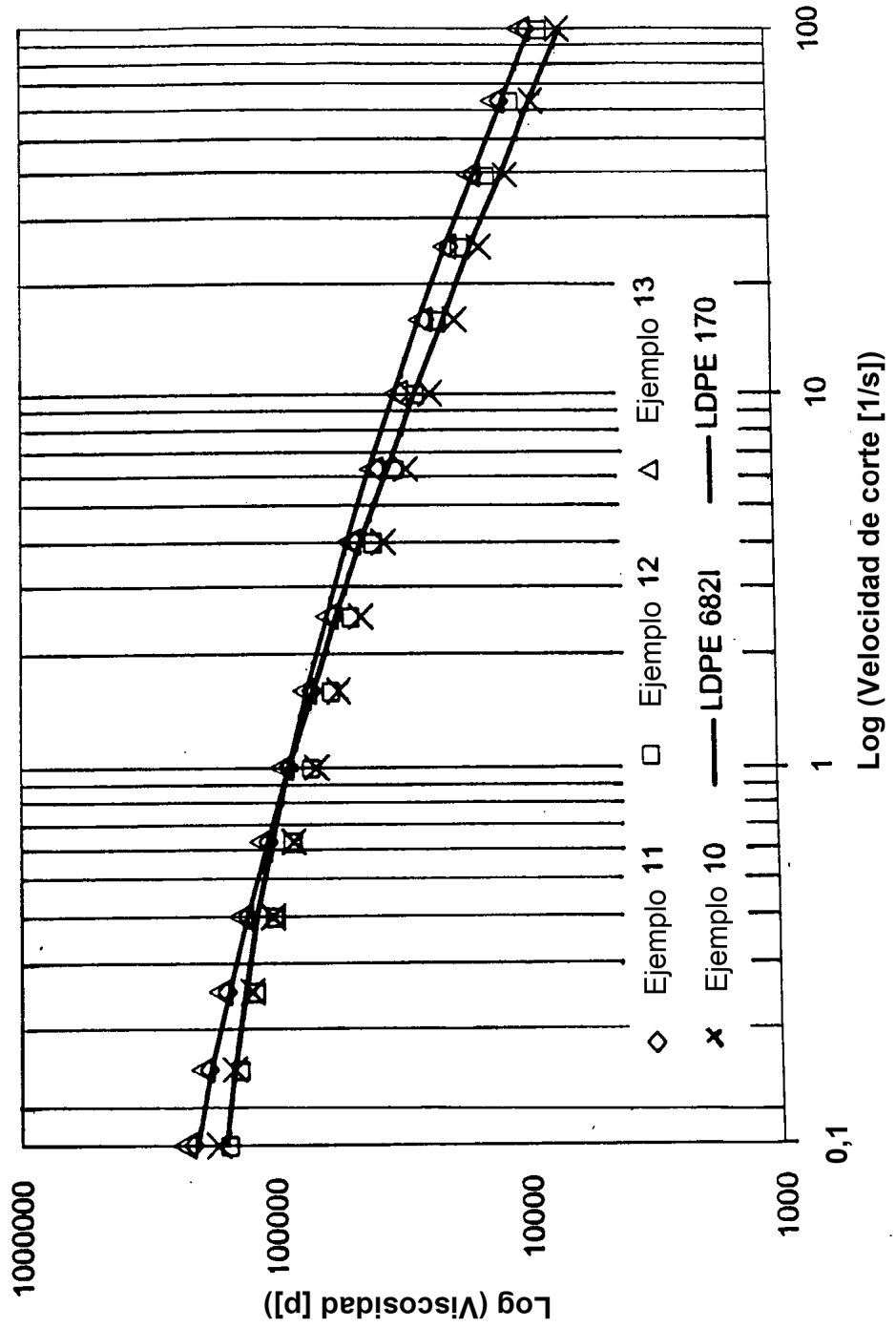


Figura 2B

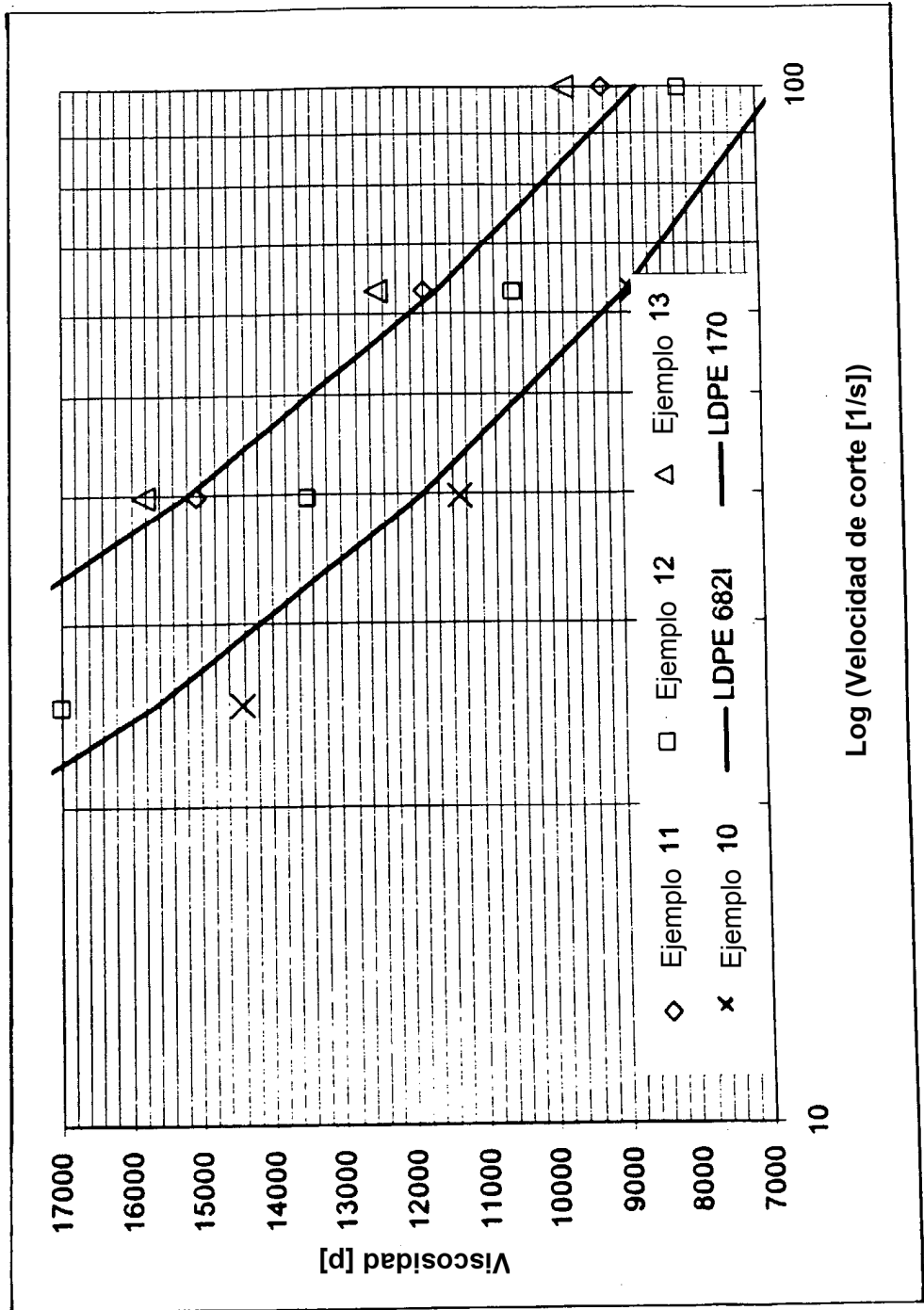


Figura 3

Resistencia en estado fundido de LDPE

Datos de Goettfert Rheotens a 190 °C

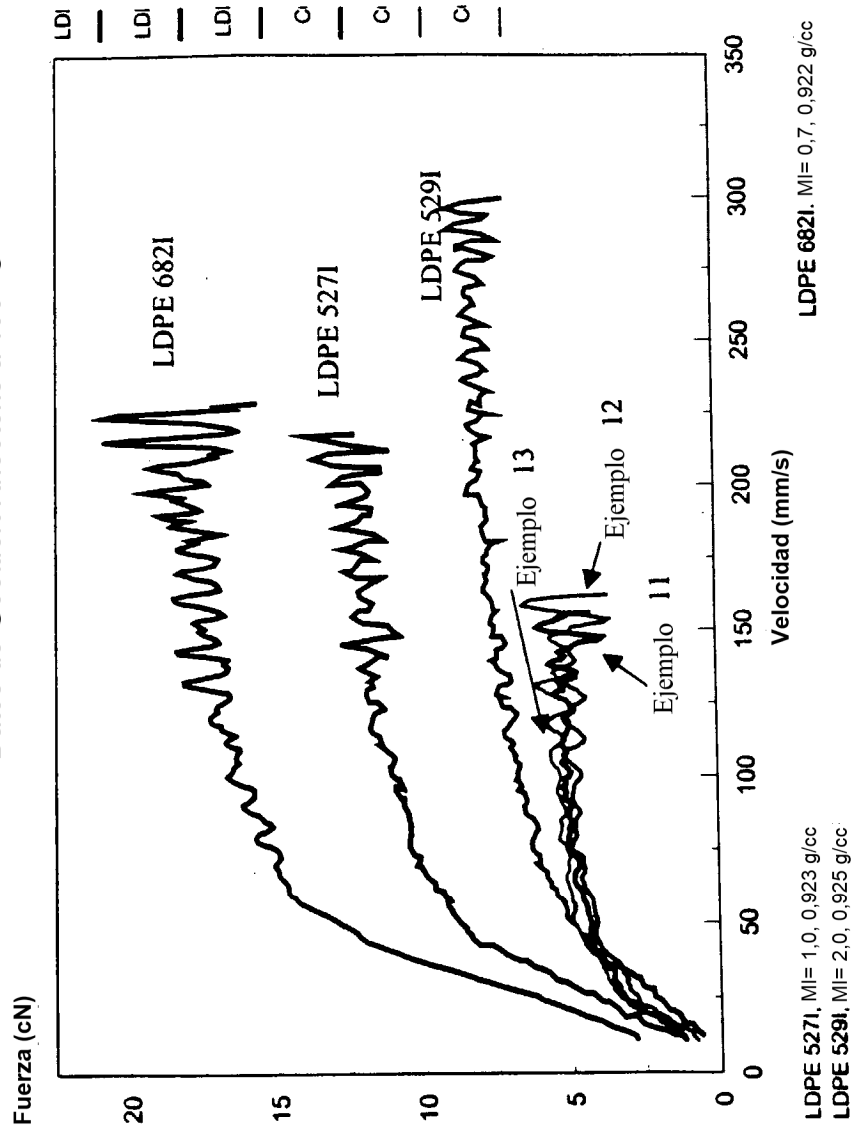


Figura 4

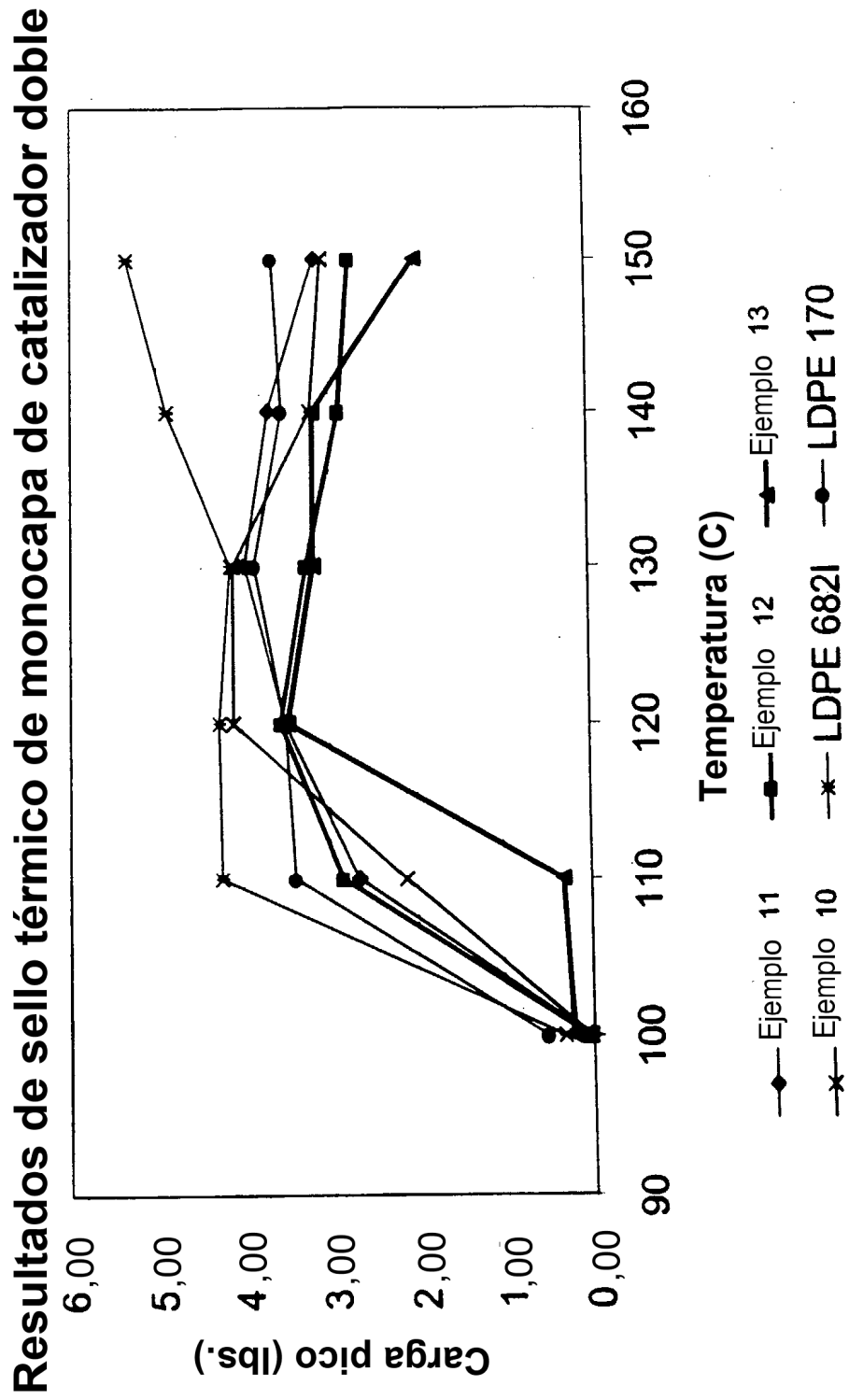


Figura 5
Resultados de adherencia en caliente de monocapa de catalizador doble

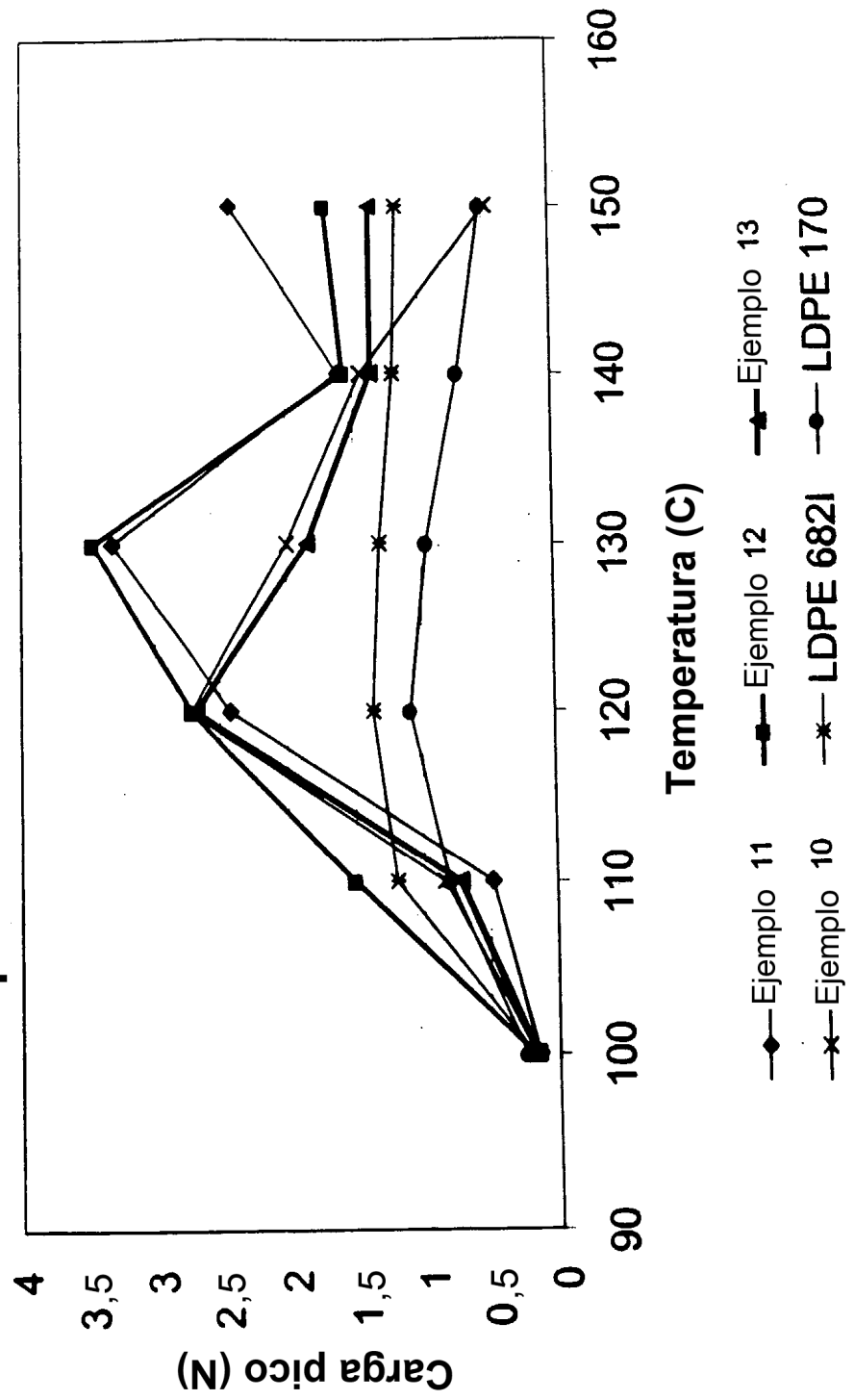


Figura 6

Desconvolución del Ejemplo 27

