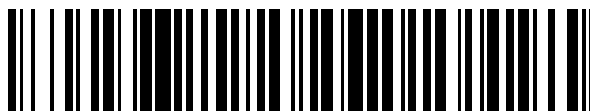


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 752 139**

51 Int. Cl.:

C08F 110/02 (2006.01)

C08F 4/65 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.02.2013 PCT/US2013/026584**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.09.2013 WO13133956**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.02.2013 E 13707978 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.09.2019 EP 2800766**

54 Título: **Métodos para preparar composiciones de catalizador y productos poliméricos producidos a partir de las mismas**

30 Prioridad:

05.03.2012 US 201261606601 P

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

03.04.2020

73 Titular/es:

**UNIVATION TECHNOLOGIES, LLC (100.0%)
5555 San Felipe Suite 1950
Houston, TX 77056, US**

72 Inventor/es:

**MARIOTT, WESLEY, R.;
CANN, KEVIN, J.;
MOORHOUSE, JOHN, H.;
GOODE, MARK, G. y
OSWALD, THOMAS**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 752 139 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

Métodos para preparar composiciones de catalizador y productos poliméricos producidos a partir de las mismas

Antecedentes

5 Los catalizadores de Ziegler-Natta se usan ampliamente para producir polietileno y copolímeros del mismo. Hay muchas variedades y métodos para preparar catalizadores de Ziegler-Natta, tales como depositar un complejo de titanio en un soporte sólido tal como cloruro de magnesio y/o sílice. Los catalizadores de Ziegler-Natta son bastante baratos de producir y generan habitualmente productos poliméricos en altos niveles de productividad.

10 Los productos de Ziegler-Natta típicos tienen una distribución de pesos moleculares (MWD) mayor que aproximadamente 2,0, más habitualmente mayor que aproximadamente 3,0, y una relación de flujo en fusión (MFR), definida como I_{21}/I_2 , que varía de aproximadamente 24 a aproximadamente 28. Las películas de polietileno producidas a partir de resinas catalizadas por Ziegler-Natta son conocidas por sus excelentes propiedades de tenacidad y desgarro. Para aumentar las velocidades de producción cuando se preparan estas películas de polietileno es habitual añadir polietileno de baja densidad de alta presión (LDPE) a las resinas catalizadas por Ziegler-Natta antes de la extrusión por mezcla en seco, lo que reduce la carga del motor y la presión del extrusor, y puede mejorar también la estabilidad de burbuja para películas sopladas y reducir la resonancia de estiramiento para películas coladas. También se puede añadir LDPE a polietileno lineal y sustancialmente lineal (que incluye copolímeros de polietileno) para aumentar la resistencia en estado fundido y suprimir la resonancia de estiramiento. Una resistencia en estado fundido aumentada es particularmente importante en la producción de película soplada de calibre grueso, especialmente cuando se requiere una burbuja de diámetro grande, por ejemplo en la producción de películas agrícolas. La supresión de la resonancia de estiramiento es particularmente importante en procedimientos de colado y revestimiento por extrusión donde, en ambos casos, la velocidad de producción es limitada a menudo por la aparición de la resonancia de estiramiento.

25 El uso de polietileno de baja densidad de alta presión, sin embargo, es perjudicial para la mayoría de las propiedades físicas de las resinas de catalizadores de Ziegler-Natta. Por ejemplo, el polietileno de baja densidad de alta presión en cantidades tan bajas como 4% en peso puede causar que un copolímero de etileno-hexeno asuma las propiedades de un copolímero de etileno-buteno. Esta consecuencia indeseable puede ser compensada hasta cierto punto aumentando el calibre de la película y/o disminuyendo el índice de fusión de la resina catalizada por Ziegler-Natta, pero ambas de estas estrategias contrarrestan los beneficios del procedimiento de añadir el polietileno de baja densidad de alta presión.

30 Hay una necesidad, por lo tanto, de catalizadores mejorados para producir copolímeros de polietileno que tengan una distribución de pesos moleculares, expresada por MFR, aumentada significativamente. Por ejemplo, hay una necesidad de productos poliméricos que tengan una MFR mayor que aproximadamente 28, o mayor que aproximadamente 35, que puedan usarse en composiciones de película sin necesidad de mezclar polietileno de baja densidad de alta presión.

35 Compendio

40 Se describen en la presente memoria métodos para preparar catalizadores de polimerización de olefinas y métodos para preparar polímeros usando esos catalizadores. El método para preparar el catalizador puede incluir combinar uno o más soportes con uno o más compuestos que contienen magnesio en condiciones de reacción para formar un primer producto reaccionado. Pueden combinarse uno o más compuestos de cloración seleccionados de cloruros de alquilaluminio y silanos sustituidos con cloro con el primer producto reaccionado en condiciones de reacción para formar un segundo producto reaccionado. Pueden combinarse uno o más compuestos que contienen titanio seleccionados de alcóxidos de titanio y haluros de titanio con el segundo producto reaccionado en condiciones de reacción para formar un catalizador.

45 El método para preparar un polietileno puede incluir combinar etileno con un catalizador de Ziegler-Natta en un reactor de polimerización en condiciones suficientes para producir un polietileno. El polietileno puede tener una distribución de pesos moleculares (MWD) de aproximadamente 4,5 a aproximadamente 6,8, una pendiente de endurecimiento por deformación mayor que aproximadamente 0,75, medida por un dispositivo de viscosidad extensional (EVF), una relación de flujo en fusión (MFR) mayor que o igual a $8,33 + (4,17 \times \text{MWD})$.

Breve descripción de los dibujos

50 La Figura 1 es una representación gráfica de los datos de Fraccionamiento de Elución por Cristalización (CEF) usados para calcular el índice de heterogeneidad de comonomero (CHI) para el Ejemplo 19.

Las Figuras 2 y 3 son representaciones gráficas que comparan los datos de CEF del Ejemplo 18 con el ejemplo comparativo C12 y los datos de CEF del Ejemplo 19 con el ejemplo comparativo C13, respectivamente.

55 La Figura 4 son las representaciones gráficas de la velocidad de endurecimiento por deformación ($0,1 \text{ s}^{-1}$) de los Ejemplos 18 y 19 y los ejemplos comparativos C12, C13 y C3.

La Figura 5 es una representación gráfica de la resistencia en estado fundido para el Ejemplo 1 y los ejemplos comparativos C3 y C15.

Descripción detallada

5 Se describen en la presente memoria métodos para preparar un catalizador de polimerización de olefinas. El método consiste en combinar uno o más soportes con uno o más compuestos que contienen magnesio en condiciones de reacción para formar un primer producto reaccionado. El primer producto reaccionado se combina después con uno o más compuestos de cloración seleccionados de uno o más silanos sustituidos con cloro, y combinaciones de los mismos para formar un segundo producto reaccionado. El segundo producto reaccionado se combina después con uno o más compuestos que contienen titanio seleccionados de uno o más alcóxidos de titanio, uno o más haluros de titanio y combinaciones de los mismos en condiciones de reacción para formar el catalizador de polimerización.

10 En algunas realizaciones, el método puede comprender combinar uno o más soportes con uno o más compuestos que contienen magnesio en condiciones de reacción para formar un primer producto reaccionado; combinar uno o más silanos sustituidos con cloro con el primer producto reaccionado en condiciones de reacción para formar un segundo producto reaccionado; y combinar uno o más haluros de titanio con el segundo producto reaccionado en condiciones de reacción para formar un catalizador.

15 En los métodos descritos anteriormente, el uno o más soportes y el uno o más compuestos que contienen magnesio pueden combinarse unos con otros en presencia de uno o más diluyentes. Por ejemplo, el compuesto que contiene magnesio y el soporte pueden combinarse uno con otro en presencia de uno o más hidrocarburos aromáticos, uno o más cicloalcanos, o cualquier combinación de los mismos.

20 En los métodos descritos anteriormente, el primer producto reaccionado y el uno o más compuestos de cloración pueden combinarse unos con otros en presencia de uno o más diluyentes.

25 Adicionalmente, el segundo producto reaccionado y el uno o más compuestos que contienen titanio pueden combinarse unos con otros en presencia de uno o más diluyentes. Por ejemplo el segundo producto reaccionado y el uno o más compuestos que contienen titanio pueden combinarse unos con otros en presencia de uno o más diluyentes para proporcionar el catalizador mezclado con el uno o más diluyentes. En tal realización, el método para preparar el catalizador de polimerización puede comprender entonces además retirar el uno o más diluyentes del catalizador para proporcionar un catalizador seco en forma de polvo.

30 Los catalizadores formados por los métodos descritos en la presente memoria están esencialmente exentos de compuestos donadores. Por ejemplo, el catalizador puede estar esencialmente exento de compuestos donadores seleccionados del grupo que consiste en alcoholes, tioles, aminas, fosfinas, éteres, cetonas y ésteres.

35 En algunas realizaciones, el uno o más soportes y el uno o más compuestos que contienen magnesio pueden combinarse unos con otros a una temperatura de aproximadamente 20°C a aproximadamente 120°C y mezclarse durante un tiempo que varía de aproximadamente 30 minutos a aproximadamente 24 horas para formar el primer producto reaccionado. El uno o más compuestos de cloración y el primer producto reaccionado pueden combinarse después unos con otros a una temperatura de aproximadamente 20°C a aproximadamente 120°C y mezclarse durante un tiempo que varía de aproximadamente 30 minutos a aproximadamente 24 horas para formar el segundo producto reaccionado. El uno o más compuestos que contienen titanio y el segundo producto reaccionado pueden combinarse después unos con otros a una temperatura de aproximadamente 20°C a aproximadamente 120°C y mezclarse durante un tiempo que varía de aproximadamente 30 minutos a aproximadamente 24 horas para formar el catalizador de polimerización.

40 Los catalizadores de polimerización descritos anteriormente pueden combinarse con etileno en un reactor de polimerización en condiciones suficientes para producir un polietileno que tiene propiedades mejoradas. El polietileno puede ser un homopolímero, o puede ser un copolímero derivado de etileno y uno o más comonómeros de alfa-olefina C₃ a C₂₀, o puede ser un copolímero derivado de etileno y uno o más comonómeros de alfa-olefina C₃ a C₆.

45 El polietileno puede tener una distribución de pesos moleculares (MWD) de aproximadamente 4,5 a aproximadamente 6,8; una pendiente de endurecimiento por deformación mayor que aproximadamente 0,75, medida por un dispositivo de viscosidad extensional (EVF); y una relación de flujo en fusión (I_{21}/I_2) mayor que o igual a 8,33 + (4,17 × MWD). El polietileno puede tener también una ramificación de cadena larga (LCB) mayor que aproximadamente 0,01 por 1.000 átomos de carbono y menor que aproximadamente 0,05 por 1.000 átomos de carbono. En realizaciones preferidas, las ramas de cadena larga están compuestas de más que 6 átomos de carbono. El polietileno puede tener también un índice de homogeneidad de comonómero (CHI) menor que aproximadamente 0,5.

50 El polietileno puede tener una densidad mayor que o igual a 0,945 g/cm³ y una resistencia en estado fundido mayor que o igual a $a \times (3,7463 \times \exp(-1,485 \times \log(MI)))$, en donde a es igual a 1,5, o 1,75, o 1,9.

55 El polietileno puede tener una densidad menor que o igual a 0,945 g/cm³ y una resistencia en estado fundido mayor que o igual a $a \times (3,7463 \times \exp(-1,485 \times \log(MI)))$, en donde a es igual a 1,2, o 1,5, o 1,9.

Soporte

Como se emplea en la presente memoria, los términos "soporte" y "portador" se usan de manera intercambiable, y hacen referencia a cualquier material de soporte o combinación de materiales de soporte. El soporte puede ser o incluir uno o más materiales porosos, tales como talco, óxidos inorgánicos y cloruros inorgánicos. Otros soportes pueden ser o incluir materiales resinosos tales como poliestireno, polímeros orgánicos funcionalizados o reticulados, tales como poliolefinas de poliestireno y divinilbenceno u otros compuestos poliméricos, o cualquier otro material de soporte orgánico o inorgánico, o mezclas de los mismos. El soporte puede ser un material amorfo, un material cristalino o una mezcla de material amorfo y cristalino. Los óxidos inorgánicos ilustrativos pueden incluir uno o más óxidos metálicos de elementos de los Grupos 2, 3, 4, 5, 12, 13 o 14. Por ejemplo, el óxido inorgánico puede incluir, pero no se limita a, alúmina, sílice, titania, circonia, boria, óxido de cinc, magnesia o cualquier combinación de los mismos. Las combinaciones ilustrativas de óxidos inorgánicos pueden incluir, pero no se limitan a, alúmina-sílice, sílice-titania, alúmina-sílice-titania, alúmina-circonia, alúmina-titania y similares. En al menos un ejemplo, el soporte puede ser o incluir alúmina, sílice o una combinación de las mismas. Como se emplean en la presente memoria, todas las referencias a la Tabla Periódica de los Elementos y grupos de la misma es a la Nueva Notación publicada en "Hawley's Condensed Chemical Dictionary", Decimotercera Edición, John Wiley & Sons, Inc., (1997) (reproducida allí con permiso de la IUPAC), a menos que se haga referencia a la forma IUPAC Previa indicada con números romanos (que aparecen también en la misma), o a menos que se indique de otra manera.

El soporte puede incluir uno o más grupos hidroxilo, p.ej., un soporte que contiene sílice puede incluir grupos silanol (Si-OH), en y/o sobre el soporte. Los grupos hidroxilo pueden estar presentes en una cantidad que varía de un mínimo de aproximadamente 0,1 milimoles (mmol), aproximadamente 0,2 mmol, aproximadamente 0,3 mmol, aproximadamente 0,4 mmol o aproximadamente 0,5 mmol a un máximo de aproximadamente 1 mmol, aproximadamente 2 mmol, aproximadamente 3 mmol, aproximadamente 4 mmol o aproximadamente 5 mmol por gramo del soporte. Por ejemplo, los grupos hidroxilo pueden estar presentes en una cantidad de aproximadamente 0,3 mmol a aproximadamente 5 mmol, aproximadamente 0,5 mmol a aproximadamente 2 mmol, aproximadamente 0,5 mmol a aproximadamente 0,9 mmol o aproximadamente 0,6 mmol a aproximadamente 1 mmol por gramo del soporte. Si el número de grupos hidroxilo presentes en el soporte es mayor que una cantidad deseada, el exceso de grupos hidroxilo puede retirarse calentando el portador durante un tiempo suficiente a una temperatura suficiente. Por ejemplo, puede retirarse un número relativamente pequeño de grupos hidroxilo calentando el soporte hasta una temperatura de aproximadamente 150°C a aproximadamente 250°C, mientras que puede retirarse un número relativamente grande de grupos hidroxilo calentando a una temperatura de aproximadamente 500°C a aproximadamente 800°C, o aproximadamente 550°C a 650°C. El soporte puede calentarse durante un tiempo que varía de aproximadamente 1 hora a aproximadamente 20 horas, o aproximadamente 4 horas a aproximadamente 16 horas, por ejemplo. La concentración superficial de hidroxilo en sílice puede determinarse según J.B. Peri, y A.L. Hensley, Jr., J. Phys. Chem., vol. 72, No. 8, p. 2926 (1968). Una alternativa a calentar el soporte para retirar al menos una parte de cualesquiera grupos hidroxilo puede incluir medios químicos. Por ejemplo, puede hacerse reaccionar una fracción deseada de grupos hidroxilo con un agente químico, tal como un compuesto de organoaluminio reactivo con hidroxilo, p.ej., trietilaluminio.

Los soportes que incluyen dos o más óxidos inorgánicos pueden tener cualquier relación o cantidad de cada óxido inorgánico, unos en relación a otros. Por ejemplo, un soporte de catalizador de alúmina-sílice puede incluir de aproximadamente 1% en peso de alúmina a aproximadamente 99% en peso de alúmina, en base a la cantidad total de alúmina y sílice. En otro ejemplo, un soporte de catalizador de alúmina-sílice puede tener una concentración de alúmina que varía de un mínimo de aproximadamente 2% en peso, aproximadamente 5% en peso, aproximadamente 15% en peso o aproximadamente 25% en peso a un máximo de aproximadamente 50% en peso, aproximadamente 60% en peso, aproximadamente 70% en peso o aproximadamente 90% en peso, en base a la cantidad total de alúmina y sílice. Un soporte de óxido inorgánico mixto puede prepararse usando cualquier método adecuado. Por ejemplo, un soporte de sílice puede mezclarse, combinarse, ponerse en contacto o combinarse de otra manera con uno o más compuestos de aluminio para producir un soporte de una mezcla de sílice y compuesto(s) de aluminio. En otro ejemplo, el soporte de sílice puede mezclarse con el uno o más compuestos de aluminio en una disolución de agua y/o alcohol y secarse para producir la mezcla de soporte de sílice y compuesto(s) de aluminio. Los alcoholes adecuados pueden incluir, pero no se limitan a, alcoholes que tienen de 1 a 5 átomos de carbono y mezclas o combinaciones de los mismos. Por ejemplo, el alcohol puede ser o incluir metanol, etanol, propan-1-ol, propan-2-ol, y similares. Los compuestos de aluminio adecuados pueden incluir, pero no se limitan a, monoacetato de aluminio ((HO)₂AlC₂H₃O₂), diacetato de aluminio (HOAl(C₂H₃O₂)₂), y triacetato de aluminio (Al(C₂H₃O₂)₃), hidróxido de aluminio (Al(OH)₃), diacetato hidróxido de aluminio (Al(OAc)₂OH), triacetilacetato de aluminio, fluoruro de aluminio (AlF₃), hexafluoroaluminato de sodio (Na₃AlF₆), o cualquier combinación de los mismos.

La mezcla del soporte de sílice y compuesto(s) de aluminio puede calentarse (calcinars) en presencia de uno o más gases inertes, oxidantes, gases reductores, o en cualquier orden/combinación de los mismos para producir un soporte de catalizador de alúmina-sílice. Como se emplea en la presente memoria, el término "oxidante" puede incluir, pero no se limita a, aire, oxígeno, aire ultra-cero, mezclas de oxígeno/gases inertes, o cualquier combinación de los mismos. Los gases inertes pueden incluir, pero no se limitan a, nitrógeno, helio, argón o combinaciones de los mismos. Los gases reductores pueden incluir, pero no se limitan a, hidrógeno, monóxido de carbono, o combinaciones de los mismos.

La mezcla del soporte de sílice y compuesto(s) de aluminio puede calentarse hasta una primera temperatura en gas nitrógeno u otro gas inerte. Después de calentar hasta la primera temperatura, puede detenerse el gas nitrógeno, pueden introducirse uno o más oxidantes, y puede aumentarse la temperatura hasta una segunda temperatura. Por ejemplo, la mezcla del soporte de sílice y compuesto(s) de aluminio puede calentarse en una atmósfera inerte hasta una temperatura de aproximadamente 200°C, puede introducirse el oxidante, y después puede calentarse la mezcla hasta una temperatura de aproximadamente 450°C a aproximadamente 1.500°C para producir un soporte de catalizador de alúmina-sílice. La segunda temperatura puede variar de un mínimo de aproximadamente 250°C, aproximadamente 300°C, aproximadamente 400°C o aproximadamente 500°C a un máximo de aproximadamente 600°C, aproximadamente 650°C, aproximadamente 700°C, aproximadamente 800°C, o aproximadamente 900°C. Por ejemplo, la segunda temperatura puede variar de aproximadamente 400°C a aproximadamente 850°C, aproximadamente 800°C a aproximadamente 900°C, aproximadamente 600°C a aproximadamente 850°C, o aproximadamente 810°C a aproximadamente 890°C. La mezcla del soporte de sílice y compuesto(s) de aluminio puede calentarse y mantenerse a la segunda temperatura durante un periodo de tiempo que varía de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 100 horas. Por ejemplo, la mezcla del soporte de sílice y compuesto(s) de aluminio puede calentarse y mantenerse a la segunda temperatura durante un tiempo que varía de un mínimo de aproximadamente 30 minutos, aproximadamente 1 hora, o aproximadamente 3 horas a un máximo de aproximadamente 10 horas, aproximadamente 20 horas, o aproximadamente 50 horas. En una o más realizaciones, la mezcla del soporte de sílice y compuesto(s) de aluminio puede calentarse desde la temperatura ambiente hasta la temperatura segunda o superior sin calentar hasta una temperatura intermedia o primera. La mezcla del soporte de sílice y compuesto(s) de aluminio puede calentarse en una atmósfera de nitrógeno u otra inerte inicialmente, que puede modificarse para incluir los uno o más oxidantes, o la atmósfera puede ser o incluir los uno o más oxidantes en el calentamiento inicial desde la temperatura ambiente.

El soporte puede mezclarse, combinarse, ponerse en contacto o combinarse de otra manera con una o más fuentes de iones haluro, iones sulfato, o una combinación de aniones para producir una mezcla de soporte de catalizador de óxido inorgánico y aniones, que puede calentarse o calcinarse para producir un soporte adecuado. El soporte puede ponerse en contacto con bromo, flúor, cloro, compuestos que contienen bromo, flúor y/o cloro, o cualquier combinación de los mismos. Los soportes adecuados pueden incluir, pero no se limitan a, sílice bromada, sílice-titanía bromada, sílice fluorada, sílice-alúmina fluorada, sílice-circonia fluorada, sílice fluorada-clorada, sílice-titanía fluorada, sílice clorada, sílice sulfatada, o cualquier combinación de las mismas. El soporte también puede tratarse con uno o más iones metálicos además de o en lugar de las una o más fuentes de iones haluro y/o fuentes de iones sulfato. Los iones metálicos ilustrativos pueden incluir, pero no se limitan a, cobre, galio, molibdeno, plata, estaño, tungsteno, vanadio, cinc, o cualquier combinación de los mismos. Los soportes activados adecuados pueden incluir los discutidos y descritos en la publicación PCT N° WO 2011/103402.

El soporte puede tener un tamaño medio de partícula que varía de un mínimo de aproximadamente 0,1 µm, aproximadamente 0,3 µm, aproximadamente 0,5 µm, aproximadamente 1 µm, aproximadamente 5 µm, aproximadamente 10 µm, o aproximadamente 20 µm a un máximo de aproximadamente 50 µm, aproximadamente 100 µm, aproximadamente 200 µm, o aproximadamente 500 µm. El soporte puede tener un tamaño medio de poro que varía de aproximadamente 10 Å a aproximadamente 1.000 Å, preferiblemente de aproximadamente 50 Å a aproximadamente 500 Å, y más preferiblemente de aproximadamente 75 Å a aproximadamente 350 Å. El soporte puede tener un volumen de poro que varía de un mínimo de aproximadamente 0,01 cm³/g, aproximadamente 0,1 cm³/g, aproximadamente 0,8 cm³/g, o aproximadamente 1 cm³/g a un máximo de aproximadamente 2 cm³/g, aproximadamente 2,5 cm³/g, aproximadamente 3 cm³/g, o aproximadamente 4 cm³/g. La porosidad interna del soporte puede determinarse por una técnica denominada técnica BET, descrita por S. Brunauer, P. Emmett y E. Teller en Journal of the American Chemical Society, 60, págs. 209-319 (1938). El soporte puede tener un área de superficie que varía de un mínimo de aproximadamente 1 m²/g, aproximadamente 50 m²/g, o aproximadamente 100 m²/g a un máximo de aproximadamente 400 m²/g, aproximadamente 500 m²/g, o aproximadamente 800 m²/g. El área de superficie del soporte puede medirse de acuerdo con la técnica BET mencionada anteriormente, con el uso del método normalizado descrito en British Standards BS 4359, Volumen 1, (1969).

Los soportes de sílice adecuados disponibles en el mercado pueden incluir, pero no se limitan a, ES757, ES70 y ES70W, disponibles en PQ Corporación. Los soportes de sílice-alúmina adecuados disponibles en el mercado pueden incluir, pero no se limitan a, SIRAL® 1, SIRAL® 5, SIRAL® 10, SIRAL® 20, SIRAL® 28M, SIRAL® 30, y SIRAL® 40, disponibles en SASOL® y Davison 948, Davison 952, y Davison 955, disponibles en W.R. Grace & Co.

Los soportes adecuados pueden ser como los descritos en las patentes de EE.UU Nos.: 4.173.547; 4.701.432; 4.808.561; 4.912.075; 4.925.821; 4.937.217; 5.008.228; 5.238.892; 5.240.894; 5.332.706; 5.346.925; 5.422.325; 5.466.649; 5.466.766; 5.468.702; 5.529.965; 5.554.704; 5.629.253; 5.639.835; 5.625.015; 5.643.847; 5.665.665; 5.698.487; 5.714.424; 5.723.400; 5.723.402; 5.731.261; 5.759.940; 5.767.032; y 5.770.664; y las solicitudes de patente internacional WO 95/32995; WO 95/14044; WO 96/06187; y WO 97/02297.

Compuesto que contiene magnesio

El uno o más compuestos que contienen magnesio pueden representarse por la fórmula R¹-Mg-R², donde R¹ y R² se seleccionan independientemente del grupo que consiste en grupos hidrocarbilo y átomos de halógeno. Los grupos hidrocarbilo adecuados pueden incluir, pero no se limitan a, grupos alquilo, grupos arilo y grupos alcoxi. Los grupos

alquilo y/o grupos alcoxi pueden incluir de 1 a 12 átomos de carbono, o de 1 a 10 átomos de carbono, o de 1 a 8 átomos de carbono, o de 1 a 6 átomos de carbono, o de 1 a 4 átomos de carbono. Los grupos arilo pueden incluir de 6 a 12 átomos de carbono, o de 6 a 10 átomos de carbono, o de 6 a 8 átomos de carbono. Los halógenos adecuados pueden incluir fluoruro, cloruro y bromuro.

- 5 Los compuestos que contienen magnesio ilustrativos pueden incluir, pero no se limitan a, dialquilmagnesios, dicalcoalmagnesios, diarilmagnesios, haluros de alquilmagnesio, o cualquier combinación de los mismos. Los dialquilmagnesios ilustrativos pueden incluir, pero no se limitan a, dietilmagnesio, dipropilmagnesio, diisopropilmagnesio, di-n-butilmagnesio, di-isobutilmagnesio, diamilmagnesio, di-n-octilmagnesio, di-n-hexilmagnesio, di-n-decilmagnesio, di-n-dodecilmagnesio, o cualquier combinación de los mismos. Los dicalcoalmagnesios ilustrativos pueden incluir, pero no se limitan a, dicalohexilmagnesio, dicalopentilmagnesio, o cualquier combinación de los mismos. Los diarilmagnesios ilustrativos pueden incluir, pero no se limitan a, dibencilmagnesio, ditolilmagnesio, dixililmagnesio, o cualquier combinación de los mismos. Los alquilos de magnesio ilustrativos que incluyen dos grupos alquilo diferentes pueden incluir, pero no se limitan a, etil-n-propilmagnesio, etil-n-butilmagnesio, amil-n-hexilmagnesio, n-butil-s-butilmagnesio, n-butil-n-octilmagnesio, o cualquier combinación de los mismos. Los haluros de alquilmagnesio ilustrativos pueden incluir, pero no se limitan a, cloruro de metilmagnesio, cloruro de etilmagnesio, cloruro de n-butilmagnesio, cloruro de t-butilmagnesio, cloruro de isopropilmagnesio, bromuro de metilmagnesio, bromuro de etilmagnesio, bromuro de n-butilmagnesio, o cualquier combinación de los mismos.

20 Debe apuntarse que los alquilos de magnesio pueden contener una mezcla de moléculas. Por ejemplo, el cloruro de etilmagnesio puede contener una mezcla de moléculas distintas a cloruro de etilmagnesio, per se. Por ejemplo, si se combina un líquido o disolvente con cloruro de etilmagnesio, el cloruro de etilmagnesio puede desproporcionarse para formar una mezcla de dicloruro de magnesio y dietilmagnesio. Tales mezclas están abarcadas dentro de la fórmula general R^1MgR^2 . Por consiguiente, debe entenderse que las composiciones de la fórmula R^1-Mg-R^2 y las composiciones representativas de la misma pretenden representar la fórmula empírica global de estas composiciones más que exponer la fórmula molecular de estas composiciones.

25 Primer producto reaccionado

El soporte y el compuesto que contiene magnesio pueden combinarse uno con otro para proporcionar o formar una primera mezcla o primer producto reaccionado. El soporte y el compuesto que contiene magnesio pueden reaccionar al menos parcialmente uno con otro durante la mezcla de los mismos. Dicho de otro modo, el soporte y el compuesto que contiene magnesio pueden combinarse uno con otro en condiciones de reacción tales que el soporte y el compuesto que contiene magnesio reaccionan al menos parcialmente uno con otro para formar una primera mezcla reaccionada o primer producto reaccionado. Por ejemplo, si el soporte contiene uno o más grupos hidroxilo, el compuesto que contiene magnesio puede reaccionar con al menos algunos de los grupos hidroxilo para producir una primera mezcla reaccionada o primer producto reaccionado.

35 La mezcla del soporte y el compuesto que contiene magnesio puede calentarse hasta una temperatura que varía de un mínimo de aproximadamente 20°C, aproximadamente 25°C, o aproximadamente 30°C a un máximo de aproximadamente 60°C, aproximadamente 75°C, o aproximadamente 120°C, por ejemplo, comprendiendo los intervalos adecuados la combinación de cualquier temperatura inferior y cualquier temperatura superior. Si está presente el diluyente, la temperatura de la mezcla puede mantenerse por debajo de un punto de ebullición del diluyente. El soporte y el compuesto que contiene magnesio pueden mezclarse, combinarse, removerse, o agitarse de otra manera durante un tiempo que varía de un mínimo de aproximadamente 15 minutos, aproximadamente 30 minutos, aproximadamente 1 hora, aproximadamente 2 horas, o aproximadamente 3 horas a un máximo de aproximadamente 5 horas, aproximadamente 10 horas, aproximadamente 15 horas, aproximadamente 20 horas, aproximadamente 25 horas, o más. El soporte y el compuesto que contiene magnesio pueden combinarse uno con otro y mezclarse a vacío, p.ej., 50 kPa. El soporte y el compuesto que contiene magnesio pueden combinarse uno con otro y mezclarse a presión atmosférica. El soporte y el compuesto que contiene magnesio pueden combinarse uno con otro y mezclarse a presión, p.ej., una presión que varía de aproximadamente 102 kPa a aproximadamente 500 kPa. El soporte y el compuesto que contiene magnesio pueden combinarse uno con otro en una atmósfera inerte. Las atmósferas inertes pueden ser o incluir, pero no se limitan a, nitrógeno, argón, helio o cualquier combinación de los mismos. En otro ejemplo, el soporte y el compuesto que contiene magnesio pueden combinarse uno con otro en una atmósfera sustancialmente inerte. La atmósfera sustancialmente inerte puede ser una atmósfera que contiene menos que aproximadamente 5% en moles de oxígeno, menos que aproximadamente 3% en moles de oxígeno, menos que aproximadamente 2% en moles de oxígeno, menos que aproximadamente 1% en moles de oxígeno, menos que aproximadamente 0,5% en moles de oxígeno, menos que aproximadamente 0,1% en moles de oxígeno, o menos que aproximadamente 0,05% en moles de oxígeno.

55 La cantidad del compuesto que contiene magnesio combinado con el soporte puede variar de un mínimo de aproximadamente 0,2 mmol, aproximadamente 0,5 mmol, aproximadamente 1 mmol, aproximadamente 1,5 mmol, o aproximadamente 2 mmol a un máximo de aproximadamente 3 mmol, aproximadamente 4 mmol, aproximadamente 6 mmol, aproximadamente 8 mmol, o aproximadamente 12 mmol por gramo del soporte, comprendiendo los intervalos adecuados la combinación de cualquier cantidad inferior y cualquier cantidad superior. Por ejemplo, la cantidad del compuesto que contiene magnesio combinado con el soporte puede variar de aproximadamente 0,3 mmol a aproximadamente 10 mmol, aproximadamente 1 mmol a aproximadamente 7 mmol, aproximadamente 1,5 mmol a

aproximadamente 5 mmol, aproximadamente 1,5 mmol a aproximadamente 4 mmol, o aproximadamente 2 mmol a aproximadamente 3 mmol del compuesto que contiene magnesio por gramo del soporte.

Si el soporte se añade al compuesto que contiene magnesio o el compuesto que contiene magnesio se añade al soporte, el soporte o el compuesto que contiene magnesio pueden añadirse de una vez o durante un periodo de tiempo. El compuesto que contiene magnesio puede añadirse durante un periodo de tiempo que varía de un mínimo de aproximadamente 1 minuto, aproximadamente 5 minutos, aproximadamente 10 minutos o aproximadamente 15 minutos a un máximo de aproximadamente 45 minutos, aproximadamente 1 hora, aproximadamente 2 horas, aproximadamente 4 horas, aproximadamente 6 horas o más. Por ejemplo, el compuesto que contiene magnesio puede añadirse al soporte en un tiempo de aproximadamente 15 minutos a aproximadamente 45 minutos, aproximadamente 20 minutos a aproximadamente 1 hora, o aproximadamente 30 minutos a aproximadamente 1,5 horas. El soporte y el compuesto que contiene magnesio pueden agitarse continuamente o intermitentemente durante el tiempo en que el compuesto que contiene magnesio se añade al soporte.

El soporte y el compuesto que contiene magnesio pueden combinarse uno con otro en presencia de uno o más diluyentes para formar una disolución o suspensión de los mismos. El diluyente, si está presente, puede ser cualquier medio líquido o combinación de medios líquidos adecuados para formar una suspensión del soporte, el compuesto que contiene magnesio, o la mezcla del soporte y el compuesto que contiene magnesio. Los diluyentes ilustrativos pueden incluir, pero no se limitan a, uno o más alcanos, uno o más hidrocarburos aromáticos, uno o más cicloalcanos, o cualquier combinación de los mismos. Los alcanos ilustrativos pueden incluir, pero no se limitan a, pentano, hexano, heptano, octano, nonano, decano, isómeros estructurales de los mismos, estereoisómeros de los mismos, enantiómeros de los mismos, o cualquier combinación de los mismos. Los hidrocarburos aromáticos ilustrativos pueden incluir, pero no se limitan a, benceno, tolueno, xilenos, o-xileno, m-xileno, p-xileno, o cualquier combinación de los mismos. Los cicloalcanos ilustrativos pueden incluir, pero no se limitan a, ciclohexano, metilciclohexano, o una combinación de los mismos.

La cantidad del diluyente, si está presente, puede ser suficiente para producir una suspensión del soporte y el compuesto que contiene magnesio. La cantidad del diluyente puede variar de un mínimo de aproximadamente 0,5 g, aproximadamente 1 g, aproximadamente 2 g, o aproximadamente 2,5 g a un máximo de aproximadamente 5 g, aproximadamente 7 g, aproximadamente 10 g, o aproximadamente 25 g por gramo del soporte, comprendiendo los intervalos adecuados la combinación de cualquier cantidad inferior y cualquier cantidad superior. Por ejemplo, la cantidad del diluyente, si está presente, puede variar de aproximadamente 1,5 g a aproximadamente 25 g, aproximadamente 2 g a aproximadamente 20 g, aproximadamente 1 g a aproximadamente 15 g, aproximadamente 2,5 g a aproximadamente 6 g, aproximadamente 0,5 g a aproximadamente 8 g, o aproximadamente 2,5 g a aproximadamente 5,5 g por gramo del soporte.

El soporte y el compuesto que contiene magnesio pueden combinarse uno con otro en cualquier contenedor o recipiente adecuado. El contenedor puede ser un contenedor abierto o un contenedor capaz de cerrarse o sellarse. El contenedor puede incluir uno o más dispositivos, sistemas, o combinación de los mismos capaz de mezclar, combinar o agitar de otra manera la mezcla del soporte y el compuesto que contiene magnesio. Por ejemplo, el contenedor puede incluir uno o más dispositivos de mezcla tales como uno o más mezcladores mecánicos/eléctricos y/o mezcladores acústicos tales como mezcladores sónicos. El contenedor puede incluir una o más camisas calefactoras, bobinas calefactoras, elementos calefactores internos, camisas refrigeradoras, bobinas refrigeradoras, elementos refrigeradores internos o similares, capaces de controlar o ajustar una temperatura en los mismos.

Segundo producto reaccionado

Después de que el soporte y el compuesto que contiene magnesio se han mezclado y/o han reaccionado al menos parcialmente uno con otro durante una cantidad de tiempo deseada, pueden combinarse uno o más compuestos de cloración con la primera mezcla o el primer producto reaccionado para producir o formar una segunda mezcla o segundo producto reaccionado. Los compuestos de cloración ilustrativos son silanos sustituidos con cloro que contienen uno o más átomos de cloro. Los silanos sustituidos con cloro ilustrativos comprenden dimetildiclorosilano, clorotrimetilsilano, metiltriclorosilano, dietildiclorosilano, cloruro de t-butildimetilsililo, n-butiltriclorosilano, cloruro de trietoxisililo, o cualquier combinación de los mismos.

El compuesto de cloración y el primer producto reaccionado pueden reaccionar al menos parcialmente uno con otro para producir un segundo producto reaccionado. Dicho de otro modo, la mezcla del primer producto reaccionado y el compuesto de cloración puede combinarse uno con otro en condiciones de reacción tales que el primer producto reaccionado y el compuesto de cloración reaccionan al menos parcialmente uno con otro para formar una segunda mezcla reaccionada o segundo producto reaccionado. Por ejemplo, el compuesto de cloración puede reaccionar con el compuesto que contiene magnesio en el primer producto reaccionado para producir la segunda mezcla reaccionada o segundo producto reaccionado.

El compuesto de cloración puede añadirse al primer producto reaccionado o, de manera inversa, el primer producto reaccionado puede añadirse al compuesto de cloración. El compuesto de cloración puede combinarse directamente con el primer producto reaccionado o el compuesto de cloración puede estar en la forma de una disolución o suspensión. Por ejemplo, el compuesto de cloración puede combinarse con uno o más diluyentes para formar una

disolución o suspensión del mismo. La disolución o suspensión del compuesto de cloración puede combinarse con el primer producto reaccionado para producir la segunda mezcla o segundo producto reaccionado. Los diluyentes adecuados pueden incluir, pero no se limitan a, los uno o más alcanos, los uno o más hidrocarburos aromáticos, los uno o más cicloalcanos, o cualquier combinación de los mismos, discutidos y descritos anteriormente.

5 El compuesto de cloración y el primer producto reaccionado pueden combinarse uno con otro en cualquier contenedor o recipiente adecuado. Por ejemplo, el compuesto de cloración puede combinarse con el primer producto reaccionado dentro del mismo recipiente en el que se produjo el primer producto reaccionado. El compuesto de cloración y el primer producto reaccionado pueden combinarse simultáneamente uno con otro en el contenedor o recipiente. Si el compuesto de cloración se añade al primer producto reaccionado o el primer producto reaccionado se añade al compuesto de cloración, el compuesto de cloración o el primer producto reaccionado pueden añadirse de una vez o durante un periodo de tiempo. Por ejemplo, el compuesto de cloración puede añadirse al primer producto reaccionado de una vez. En otro ejemplo, el compuesto de cloración puede añadirse al primer producto reaccionado durante un periodo de tiempo que varía de un mínimo de aproximadamente 1 minuto, aproximadamente 5 minutos, aproximadamente 10 minutos, o aproximadamente 15 minutos a un máximo de aproximadamente 45 minutos, aproximadamente 1 hora, aproximadamente 2 horas, aproximadamente 4 horas, aproximadamente 6 horas, o más. En otro ejemplo, el compuesto de cloración puede añadirse al primer producto reaccionado durante un periodo de tiempo de aproximadamente 15 minutos a aproximadamente 45 minutos, aproximadamente 20 minutos a aproximadamente 1 hora, o aproximadamente 30 minutos a aproximadamente 1,5 horas. El compuesto de cloración y el primer producto reaccionado pueden agitarse continuamente o intermitentemente durante el tiempo en que el compuesto de cloración se añade al primer producto reaccionado.

La cantidad del compuesto de cloración combinado con el primer producto reaccionado puede variar de un mínimo de aproximadamente 0,2 mmol, aproximadamente 0,5 mmol, aproximadamente 1 mmol, aproximadamente 1,5 mmol, o aproximadamente 2 mmol a un máximo de aproximadamente 5 mmol, aproximadamente 7 mmol, aproximadamente 10 mmol, aproximadamente 15 mmol, o aproximadamente 20 mmol por gramo del soporte, comprendiendo los intervalos adecuados la combinación de cualquier cantidad inferior y cualquier cantidad superior. Por ejemplo, el segundo producto reaccionado puede contener aproximadamente 0,25 mmol a aproximadamente 20 mmol, aproximadamente 1 mmol a aproximadamente 10 mmol, aproximadamente 1,5 mmol a aproximadamente 7 mmol, o aproximadamente 2 mmol a aproximadamente 5 mmol del compuesto de cloración por gramo del soporte.

La mezcla del primer producto reaccionado y el compuesto de cloración puede calentarse hasta una temperatura que varía de un mínimo de aproximadamente 20°C, aproximadamente 25°C, o aproximadamente 30°C a un máximo de aproximadamente 60°C, aproximadamente 75°C, o aproximadamente 120°C, por ejemplo, comprendiendo los intervalos adecuados la combinación de cualquier temperatura inferior y cualquier temperatura superior. Si el diluyente está presente, la temperatura de la segunda mezcla puede mantenerse por debajo de un punto de ebullición del diluyente. El compuesto de cloración y el primer producto reaccionado pueden mezclarse, combinarse, removerse o agitarse de otra manera durante un tiempo que varía de un mínimo de aproximadamente 15 minutos, aproximadamente 30 minutos, aproximadamente 1 hora, aproximadamente 2 horas, o aproximadamente 3 horas a un máximo de aproximadamente 5 horas, aproximadamente 10 horas, aproximadamente 15 horas, aproximadamente 20 horas, aproximadamente 25 horas, o más. El compuesto de cloración y el primer producto reaccionado pueden combinarse uno con otro y mezclarse a vacío, p.ej., 50 kPa. El compuesto de cloración y el primer producto reaccionado pueden combinarse uno con otro y mezclarse a presión atmosférica. El compuesto de cloración y el primer producto reaccionado pueden combinarse uno con otro y mezclarse a presión, p.ej., una presión que varía de aproximadamente 102 kPa a aproximadamente 500 kPa. El soporte y el primer producto reaccionado y el compuesto de cloración pueden combinarse unos con otros en una atmósfera inerte.

Tercer producto reaccionado

45 Después de que el compuesto de cloración y el primer producto reaccionado se han mezclado y/o han reaccionado uno con otro durante una cantidad de tiempo deseada, pueden combinarse uno o más compuestos que contienen titanio con la segunda mezcla o segundo producto reaccionado para producir o formar el catalizador. El compuesto que contiene titanio y el segundo producto reaccionado pueden reaccionar al menos parcialmente uno con otro durante la mezcla de los mismos. Dicho de otro modo, el segundo producto reaccionado puede combinarse con los uno o más compuestos que contienen titanio en condiciones de reacción para producir o formar el catalizador. Por ejemplo, el compuesto que contiene titanio puede reaccionar con el segundo producto reaccionado para producir una tercera mezcla reaccionada o catalizador. El catalizador puede incluir el producto de reacción entre el compuesto que contiene titanio y el segundo producto reaccionado.

Los compuestos que contienen titanio ilustrativos pueden incluir, pero no se limitan a, uno o más haluros de titanio, uno o más alcóxidos de titanio, una o más amidas de titanio, o cualquier combinación de los mismos. Los haluros de titanio ilustrativos pueden incluir, pero no se limitan a, cloruro de titanio (IV), bromuro de titanio (IV), fluoruro de titanio (IV), yoduro de titanio (IV), o cualquier combinación de los mismos. Los alcóxidos de titanio ilustrativos pueden incluir, pero no se limitan a, titanato de tetraisopropilo, etóxido de titanio (IV), n-butóxido de titanio (IV), t-butóxido de titanio (IV), o cualquier combinación de los mismos. Las amidas de titanio ilustrativas pueden incluir, pero no se limitan a, tetraquis(dimetilamina)titanio (IV).

Los uno o más compuestos que contienen titanio pueden añadirse al segundo producto reaccionado o, de manera inversa, el segundo producto reaccionado puede añadirse a los compuestos del metal de transición. El compuesto que contiene titanio puede combinarse directamente con el segundo producto reaccionado o el compuesto que contiene titanio puede estar en la forma de una disolución o suspensión. Por ejemplo, el compuesto que contiene titanio puede combinarse con uno o más diluyentes para formar una disolución o suspensión del mismo. La disolución o suspensión del compuesto que contiene titanio puede combinarse con el segundo producto reaccionado para producir el catalizador. Los diluyentes adecuados pueden incluir, pero no se limitan a, los uno o más alcanos, los uno o más hidrocarburos aromáticos, los uno o más cicloalcanos, o cualquier combinación de los mismos, discutidos y descritos anteriormente.

El compuesto que contiene titanio y el segundo producto reaccionado pueden combinarse uno con otro en cualquier contenedor o recipiente adecuado. Por ejemplo, el compuesto que contiene titanio puede combinarse con el segundo producto reaccionado dentro del mismo recipiente en el que se produjo el segundo producto reaccionado. El compuesto que contiene titanio y el segundo producto reaccionado pueden combinarse simultáneamente uno con otro en el contenedor o recipiente. Si se añade el compuesto que contiene titanio al segundo producto reaccionado o se añade el segundo producto reaccionado al compuesto que contiene titanio, el compuesto que contiene titanio o el segundo producto reaccionado pueden añadirse de una vez o durante un periodo de tiempo. Por ejemplo, el compuesto que contiene titanio puede añadirse al segundo producto reaccionado de una vez. En otro ejemplo, el compuesto que contiene titanio puede añadirse al segundo producto reaccionado durante un periodo de tiempo que varía de un mínimo de aproximadamente 1 minuto, aproximadamente 5 minutos, aproximadamente 10 minutos o aproximadamente 15 minutos a un máximo de aproximadamente 45 minutos, aproximadamente 1 hora, aproximadamente 2 horas, aproximadamente 4 horas, aproximadamente 6 horas o más. En otro ejemplo, el compuesto que contiene titanio puede añadirse al segundo producto reaccionado durante un periodo de tiempo de aproximadamente 15 minutos a aproximadamente 45 minutos, aproximadamente 20 minutos a aproximadamente 1 hora, o aproximadamente 30 minutos a aproximadamente 1,5 horas. El compuesto que contiene titanio y el segundo producto reaccionado pueden agitarse continuamente o intermitentemente durante el tiempo en que se añade el compuesto que contiene titanio al segundo producto reaccionado.

La cantidad del compuesto que contiene titanio en el catalizador puede variar de un mínimo de aproximadamente 0,05 mmol, aproximadamente 0,1 mmol, aproximadamente 0,5 mmol, aproximadamente 1 mmol, o aproximadamente 2 mmol a un máximo de aproximadamente 3 mmol, aproximadamente 4 mmol, aproximadamente 6 mmol, aproximadamente 8 mmol, o aproximadamente 12 mmol por gramo del soporte, comprendiendo los intervalos adecuados la combinación de cualquier cantidad inferior y cualquier cantidad superior. Por ejemplo, el catalizador puede contener aproximadamente 0,1 mmol a aproximadamente 8 mmol, aproximadamente 0,5 mmol a aproximadamente 6 mmol, aproximadamente 1 mmol a aproximadamente 4 mmol, o aproximadamente 2 mmol a aproximadamente 3 mmol del compuesto que contiene titanio por gramo del soporte.

La mezcla del compuesto que contiene titanio y el segundo producto reaccionado puede calentarse hasta una temperatura que varía de un mínimo de aproximadamente 20°C, aproximadamente 25°C, o aproximadamente 30°C a un máximo de aproximadamente 60°C, aproximadamente 75°C, o aproximadamente 120°C, por ejemplo, comprendiendo los intervalos adecuados la combinación de cualquier temperatura inferior y cualquier temperatura superior. Si está presente el diluyente, la temperatura de la segunda mezcla puede mantenerse por debajo de un punto de ebullición del diluyente. El compuesto que contiene titanio y el segundo producto reaccionado pueden mezclarse, combinarse, removerse o agitarse de otra manera durante un tiempo que varía de un mínimo de aproximadamente 15 minutos, aproximadamente 30 minutos, aproximadamente 1 hora, aproximadamente 2 horas, o aproximadamente 3 horas a un máximo de aproximadamente 5 horas, aproximadamente 10 horas, aproximadamente 15 horas, aproximadamente 20 horas, aproximadamente 25 horas, o más. El compuesto que contiene titanio y el segundo producto reaccionado pueden combinarse uno con otro y mezclarse a vacío, p.ej., 50 kPa. El compuesto que contiene titanio y el segundo producto reaccionado pueden combinarse uno con otro y mezclarse a presión atmosférica. El compuesto que contiene titanio y el segundo producto reaccionado pueden combinarse uno con otro y mezclarse a presión, p.ej., una presión que varía de aproximadamente 102 kPa a aproximadamente 500 kPa. El segundo producto reaccionado y el compuesto que contiene titanio pueden combinarse uno con otro en aire o en una atmósfera inerte. Las atmósferas inertes pueden ser o incluir, pero no se limitan a, nitrógeno, argón, o una combinación de los mismos.

Si se usa un diluyente en la preparación del catalizador, p.ej., en la preparación del primer producto reaccionado, el segundo producto reaccionado, y/o la mezcla del compuesto que contiene titanio y el segundo producto reaccionado, puede retirarse al menos una parte del diluyente. El diluyente puede retirarse usando cualquier procedimiento adecuado. Por ejemplo, el diluyente puede retirarse del catalizador poniendo el catalizador suspendido en un vacío, calentando la suspensión hasta una temperatura suficiente para vaporizar el diluyente, o una combinación de los mismos para producir un catalizador de libre fluidez, seco. Como tal, el catalizador puede estar en la forma de una suspensión, es decir, se usó el diluyente al producir el catalizador, o el catalizador puede estar en la forma de un polvo, es decir, o no se usó ningún diluyente o, si estaba presente el diluyente, se retiró una cantidad suficiente del mismo para producir el catalizador en polvo. En una o más realizaciones, el catalizador puede tener una fase o estructura cristalina, una fase o estructura amorfa, o una mezcla de fases cristalinas y amorfas.

El catalizador está esencialmente exento de ningún donador de electrones o compuesto donador. Como se emplea en la presente memoria, las expresiones "esencialmente exento de ningún donador de electrones" y "esencialmente

- exento de ningún compuesto de electrones" se usan de manera intercambiable, y significan que el catalizador contiene menos que aproximadamente 1% en peso de un donador de electrones, en base al peso total del catalizador. Por ejemplo, un catalizador esencialmente exento de ningún donador de electrones puede contener menos que aproximadamente 1% en peso, menos que aproximadamente 0,7% en peso, menos que aproximadamente 0,5% en peso, menos que aproximadamente 0,3% en peso, menos que aproximadamente 0,1% en peso, o menos que aproximadamente 0,05% en peso de un donador de electrones, en base al peso total del catalizador. Como se emplea en la presente memoria, la expresión "donador de electrones" hace referencia a compuestos que donan uno o más electrones usados en enlace químico covalente y/o dativo y/o formación de aductos. Los donadores de electrones incluyen alcoholes, tioles, aminas, fosfinas, éteres, cetonas y ésteres.
- Como se emplea en la presente memoria, el término "alcohol" hace referencia a un compuesto químico que tiene la fórmula ROH, donde R es cualquier grupo hidrocarbilo sustituido o no sustituido. Los alcoholes ilustrativos incluyen alcoholes alifáticos, alcoholes cíclicos y alcoholes aromáticos. Los alcoholes alifáticos pueden tener de 1 a aproximadamente 25 átomos de carbono, por ejemplo. Los alcoholes alifáticos ilustrativos incluyen metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, 2-etilhexanol y 1-dodecanol. Los alcoholes cíclicos ilustrativos incluyen ciclohexanol. Los alcoholes aromáticos ilustrativos incluyen t-butilfenol.
- Como se emplea en la presente memoria, el término "éter" hace referencia a un compuesto químico que tiene la fórmula R-OR', donde R y R' se seleccionan independientemente de grupos hidrocarbilo sustituidos y no sustituidos, o R y R' forman un anillo condensado, donde el anillo condensado es saturado o insaturado. Los éteres ilustrativos que contienen grupos hidrocarbilo incluyen éter dietílico, éter diisopropílico, éter di-n-butílico, éter etilisopropílico, éter metilbutílico, éter metilalílico y éter etilvinílico. Los éteres ilustrativos que contienen un anillo condensado incluyen tetrahydrofurano y 2-metiltetrahydrofurano.
- Como se emplea en la presente memoria, el término "cetona" hace referencia a un compuesto químico que tiene la fórmula R(C=O)R', donde R y R' se seleccionan independientemente de grupos hidrocarbilo sustituidos y no sustituidos y como se describió de otra manera anteriormente con referencia a los éteres. Las cetonas ilustrativas incluyen acetona, metiletacetona, ciclohexanona, ciclopentilmetilcetona, 3-bromo-4-heptanona y 2-clorociclopentanona. Otras cetonas adecuadas pueden incluir otros grupos funcionales tales como insaturaciones, como en alilmetilcetona.
- Como se emplea en la presente memoria, el término "éster" hace referencia a un compuesto químico que tiene la fórmula R(C=O)OR', donde el átomo de carbono del grupo carbonilo forma un enlace a un átomo de carbono y otro enlace a un átomo de oxígeno, y donde R y R' se seleccionan independientemente de grupos hidrocarbilo sustituidos o no sustituidos. Los ésteres ilustrativos pueden incluir ésteres alquílicos de ácidos carboxílicos alifáticos y aromáticos, ésteres cíclicos, ésteres saturados y ésteres halogenados. Los ejemplos específicos de ésteres pueden incluir acetato de metilo, acetato de etilo, propionato de etilo, propionato de metilo y benzoato de etilo.
- Pueden combinarse uno o más co-catalizadores o activadores con el catalizador. Los co-catalizadores adecuados pueden incluir, pero no se limitan a, compuestos organometálicos tales como compuestos de alquilaluminio. Los compuestos de alquilaluminio ilustrativos pueden incluir, pero no se limitan a, haluros de dialquilaluminio, p.ej., cloruros de dialquilaluminio, hidruros de dialquilaluminio, haluros de alquilaluminio, p.ej. cloruros de alquilaluminio, y compuestos de trialquilaluminio. El grupo alquilo en los compuestos de alquilaluminio pueden incluir de 1 a 18 o de 1 a 12, o de 1 a 10, o de 1 a 8, o de 1 a 6 átomos de carbono. Por ejemplo, el grupo alquilo en los compuestos de alquilaluminio puede ser metilo, etilo, propilo, butilo, isobutilo, pentilo, hexilo, heptilo u octilo. Preferiblemente, el co-catalizador puede ser o incluir compuestos de trialquilaluminio, en los que el grupo alquilo incluye de 1 a 18 o de 1 a 12, o de 1 a 10, o de 1 a 8, o de 1 a 6 átomos de carbono. Los compuestos de trialquilaluminio ilustrativos pueden incluir, pero no se limitan a, trietilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-butilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio, trimetilaluminio, o cualquier combinación de los mismos. Otros co-catalizadores adecuados pueden incluir los discutidos y descritos en las patentes de EE.UU. Nos. 3.787.384; 4.148.754; y 4.481.301.
- La cantidad del co-catalizador que puede combinarse con el catalizador puede variar de un mínimo de aproximadamente 0,1 mmol, aproximadamente 0,5 mmol, aproximadamente 1 mmol, aproximadamente 2 mmol, o aproximadamente 3 mmol a un máximo de aproximadamente 10 mmol, aproximadamente 20 mmol, aproximadamente 50 mmol, aproximadamente 100 mmol, o aproximadamente 500 mmol por mmol de titanio contenido en el catalizador. Por ejemplo, la concentración del co-catalizador en la mezcla catalizador/co-catalizador puede variar de aproximadamente 0,5 mmol a aproximadamente 150 mmol, aproximadamente 1 mmol a aproximadamente 100 mmol, aproximadamente 1 mmol a aproximadamente 75 mmol, aproximadamente 1 mmol a aproximadamente 50 mmol, aproximadamente 2 mmol a aproximadamente 30 mmol, aproximadamente 2 mmol a aproximadamente 20 mmol, aproximadamente 3 mmol a aproximadamente 15 mmol, o aproximadamente 3 mmol a aproximadamente 10 mmol por mmol de titanio contenido en el catalizador.
- Se ha descubierto, sorprendentemente e inesperadamente, que los copolímeros de polietileno y polietileno producidos con uno o más de los catalizadores discutidos y descritos en la presente memoria tienen propiedades únicas. Por ejemplo, se ha descubierto, sorprendentemente e inesperadamente, que los polietilenos y copolímeros de los mismos producidos con uno o más catalizadores discutidos y descritos en la presente memoria pueden tener ramificación de cadena larga (LCB) y una distribución de pesos moleculares (MWD) amplia. Se cree que esta combinación de propiedades es única entre los polietilenos producidos con catalizadores de Ziegler-Natta. La LCB es inherente al

polímero granular producido dentro del reactor. La LCB y la resultante resistencia en estado fundido y otras propiedades asociadas no se modifican significativamente durante el procedimiento de granulación. La combinación de la MWD amplia y la LCB da como resultado un polímero con una procesabilidad de extrusión sustancialmente aumentada y una reducción consiguiente en los costes de granulación, con un consumo de energía reducido y/o una velocidad de producción aumentada.

El término "polietileno" hace referencia a un polímero que tiene al menos 50% en peso de unidades derivadas de etileno. Por ejemplo, un polietileno puede tener al menos 50% en peso de unidades derivadas de etileno, al menos 70% en peso de unidades derivadas de etileno, al menos 80% en peso de unidades derivadas de etileno, 90% en peso de unidades derivadas de etileno, 95% en peso de unidades derivadas de etileno, o 100% en peso de unidades derivadas de etileno. El polietileno puede ser un homopolímero o un copolímero, que incluye un terpolímero, que tiene una o más otras unidades monoméricas. Como tal, el polietileno puede incluir, por ejemplo, una o más otras olefina(s) y/o comonómero(s) de alfa-olefina. Los comonómeros de alfa-olefina ilustrativos pueden incluir, pero no se limitan a, los que tienen de 3 a aproximadamente 20 átomos de carbono, tales como alfa-olefinas C₃-C₂₀, alfa-olefinas C₃-C₁₂, alfa-olefinas C₃-C₈, alfa-olefinas C₃-C₆, alfa-olefinas C₃-C₅, alfa-olefinas C₄-C₆, alfa-olefinas C₄-C₅, o alfa-olefinas C₄. Los comonómeros de alfa-olefina adecuados pueden ser lineales o ramificados o pueden incluir dos enlaces carbono-carbono insaturados (dienos). Pueden usarse dos o más comonómeros. Los ejemplos de comonómeros adecuados pueden incluir, pero no se limitan a, alfa-olefinas C₃-C₁₂ lineales y alfa-olefinas que tienen una o más ramas de alquilo C₁-C₃ o un grupo arilo.

Los ejemplos de comonómeros útiles incluyen propileno; 1-buteno; 3-metil-1-buteno; 3,3-dimetil-1-buteno; 1-penteno; 1-penteno con uno o más sustituyentes metilo, etilo o propilo; 1-hexeno; 1-hexeno con uno o más sustituyentes metilo, etilo o propilo; 1-hepteno; 1-hepteno con uno o más sustituyentes metilo, etilo o propilo; 1-octeno; 1-octeno con uno o más sustituyentes metilo, etilo o propilo; 1-noneno; 1-noneno con uno o más sustituyentes metilo, etilo o propilo; 1-deceno sustituido con etilo, metilo o dimetilo; 1-dodeceno; y estireno; y combinaciones de los mismos. Los comonómeros particularmente preferidos incluyen 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno.

Si se usan uno o más comonómeros, el monómero, es decir, etileno, puede polimerizarse en una proporción de aproximadamente 50% en peso a aproximadamente 99,9% en peso de monómero, preferiblemente de aproximadamente 70% en peso a aproximadamente 99% en peso de monómero, y más preferiblemente, de aproximadamente 80% en peso a aproximadamente 98% en peso de monómero, con de aproximadamente 0,1% en peso a aproximadamente 50% en peso de los uno o más comonómeros, preferiblemente de aproximadamente 1% en peso a aproximadamente 30% en peso de los uno o más comonómeros, y más preferiblemente de aproximadamente 2% en peso a aproximadamente 20% en peso de los uno o más comonómeros.

El polietileno puede tener una densidad de aproximadamente 0,900 g/cm³ a aproximadamente 0,970 g/cm³. Por ejemplo, el polietileno puede tener una densidad que varía de un mínimo de aproximadamente 0,910 g/cm³, aproximadamente 0,915 g/cm³, aproximadamente 0,915 g/cm³, aproximadamente 0,920 g/cm³, o aproximadamente 0,925 g/cm³ a un máximo de aproximadamente 0,940 g/cm³, aproximadamente 0,945 g/cm³, aproximadamente 0,950 g/cm³, aproximadamente 0,955 g/cm³, aproximadamente 0,960 g/cm³, aproximadamente 0,965 g/cm³, o aproximadamente 0,970 g/cm³. En otro ejemplo, el polietileno puede tener una densidad de aproximadamente 0,915 g/cm³ a aproximadamente 0,935 g/cm³, o aproximadamente 0,920 g/cm³ a aproximadamente 0,930 g/cm³, o aproximadamente 0,935 g/cm³ a aproximadamente 0,960 g/cm³, o aproximadamente 0,945 g/cm³ a aproximadamente 0,957 g/cm³, o aproximadamente 0,915 g/cm³ a aproximadamente 0,960 g/cm³, o aproximadamente 0,920 g/cm³ a aproximadamente 0,955 g/cm³. La densidad puede determinarse de acuerdo con ASTM D-792.

Los términos "distribución de pesos moleculares" y "MWD" significan la misma cosa que el índice de polidispersidad (PDI). La distribución de pesos moleculares (MWD) es la relación del peso molecular medio ponderal (Mw) al peso molecular medio numérico (Mn), es decir, Mw/Mn. El polietileno puede tener una distribución de pesos moleculares (Mw/Mn) o (MWD) que varía de aproximadamente 4 a aproximadamente 7. Por ejemplo, el polietileno puede tener una distribución de pesos moleculares (Mw/Mn) que varía de un mínimo de aproximadamente 4,1, aproximadamente 4,3, aproximadamente 4,5, aproximadamente 4,7, aproximadamente 4,9, o aproximadamente 5 a un máximo de aproximadamente 5,7, aproximadamente 5,9, aproximadamente 6, aproximadamente 6,1, aproximadamente 6,3, aproximadamente 6,5, aproximadamente 6,8, aproximadamente 7,0, aproximadamente 7,3, o aproximadamente 7,5. En otro ejemplo, el polietileno puede tener una distribución de pesos moleculares (Mw/Mn) de aproximadamente 4,5 a aproximadamente 6,5, aproximadamente 4,6 a aproximadamente 6,3, aproximadamente 4,9 a aproximadamente 6,3, aproximadamente 5 a aproximadamente 6,4, o aproximadamente 4,5 a aproximadamente 6,8.

El polietileno puede tener un valor de Mz/Mw de aproximadamente 3,0 a aproximadamente 5,5. Por ejemplo, el polietileno puede tener un valor de Mz/Mw que varía de un mínimo de aproximadamente 3,3, aproximadamente 3,6, aproximadamente 3,7, aproximadamente 3,8, aproximadamente 3,9, o aproximadamente 4,0 a un máximo de aproximadamente 4,6, aproximadamente 4,7, aproximadamente 4,8, aproximadamente 4,9, aproximadamente 5,0, o aproximadamente 5,3. En otro ejemplo, el valor de Mz/Mw del polietileno puede variar de aproximadamente 3,65 a aproximadamente 4,85, de aproximadamente 3,55 a aproximadamente 4,75, de aproximadamente 3,7 a aproximadamente 4,7, o de aproximadamente 3,6 a aproximadamente 4,5.

Mw, Mn y peso molecular medio z (Mz) pueden medirse usando cromatografía de permeación en gel (GPC), conocida

también como cromatografía de exclusión de tamaños (SEC). Esta técnica utiliza un instrumento que contiene columnas rellenas con cuentas porosas, un disolvente de elución, y un detector para separar moléculas de polímero de tamaños diferentes. La medida del peso molecular por SEC es bien conocida en la técnica, y se discute en más detalle en, por ejemplo, Slade, P. E. Ed., *Polymer Molecular Weights Part II*, Marcel Dekker, Inc., NY, (1975) 287-368; Rodríguez, F., *Principles of Polymer Systems* 3ª ed., Hemisphere Pub. Corp., NY, (1989) 155-160; la patente de EE.UU. N° 4.540.753; y Verstrate et al., *Macromolecules*, vol. 21, (1988) 3360; T. Sun et al., *Macromolecules*, vol. 34, (2001) 6812-6820.

El polietileno puede tener un índice de fusión (MI) o (I_2) que varía de aproximadamente 0,05 g/10 min a aproximadamente 100 g/10 min. Por ejemplo, el polietileno puede tener un MI (I_2) que varía de un mínimo de aproximadamente 0,10 g/10 min, aproximadamente 0,4 g/10 min, aproximadamente 0,9 g/10 min, aproximadamente 1,1 g/10 min, o aproximadamente 1,5 g/10 min a un máximo de aproximadamente 60 g/10 min, aproximadamente 70 g/10 min, aproximadamente 80 g/10 min, aproximadamente 90 g/10 min, o aproximadamente 100 g/10 min. En otro ejemplo, el polietileno puede tener un MI (I_2) de aproximadamente 0,40 g/10 min a aproximadamente 6 g/10 min, aproximadamente 0,8 g/10 min a aproximadamente 3 g/10 min, aproximadamente 0,3 g/10 min a aproximadamente 2 g/10 min, o aproximadamente 0,4 g/10 min a aproximadamente 3,5 g/10 min. En otro ejemplo, el polietileno puede tener un MI (I_2) de aproximadamente 0,5 g/10 min a aproximadamente 45 g/10 min, aproximadamente 5 g/10 min a aproximadamente 30 g/10 min, aproximadamente 10 g/10 min a aproximadamente 80 g/10 min, aproximadamente 40 g/10 min a aproximadamente 90 g/10 min, aproximadamente 1 g/10 min a aproximadamente 5 g/10 min, o aproximadamente 0,05 g/10 min a aproximadamente 10 g/10 min. El MI (I_2) puede medirse de acuerdo con ASTM D-1238-E (a 190°C, 2,16 kg de peso).

El polietileno puede tener un índice de flujo (FI) o (I_{21}) que varía de aproximadamente 10 g/10 min a aproximadamente 1.000 g/10 min. Por ejemplo, el polietileno puede tener un FI (I_{21}) que varía de un mínimo de aproximadamente 10 g/10 min, aproximadamente 15 g/10 min, o aproximadamente 20 g/10 min a un máximo de aproximadamente 100 g/10 min, aproximadamente 200 g/10 min, aproximadamente 300 g/10 min, aproximadamente 400 g/10 min, o aproximadamente 500 g/10 min. En otro ejemplo, el polietileno puede tener un FI (I_{21}) de aproximadamente 40 g/10 min a aproximadamente 200 g/10 min, aproximadamente 50 g/10 min a aproximadamente 100 g/10 min, o aproximadamente 100 g/10 min a aproximadamente 200 g/10 min. El FI (I_{21}) puede medirse de acuerdo con ASTM D-1238-F (a 190°C, 21,6 kg de peso).

Los términos "relación de índice de fusión", "MIR", "relación de flujo en fusión", "MFR" y " I_{21}/I_2 " se usan de manera intercambiable y hacen referencia a la relación del índice de flujo (I_{21}) al índice de fusión (I_2), es decir, I_{21}/I_2 . El polietileno puede tener una MFR (I_{21}/I_2) que varía de aproximadamente 30 a aproximadamente 45. Por ejemplo, el polietileno puede tener una MFR (I_{21}/I_2) que varía de un mínimo de aproximadamente 30, aproximadamente 31, aproximadamente 32, aproximadamente 33, o aproximadamente 34, a un máximo de aproximadamente 35, aproximadamente 36, aproximadamente 37, aproximadamente 39, aproximadamente 40, aproximadamente 42, aproximadamente 43, o aproximadamente 45. En otro ejemplo, el polietileno puede tener una MFR que varía de aproximadamente 31 a aproximadamente 42, o aproximadamente 32 a aproximadamente 40, o aproximadamente 33 a aproximadamente 37, o aproximadamente 34 a aproximadamente 44, o aproximadamente 35 a aproximadamente 45. El polietileno puede tener una relación de flujo en fusión (MFR) mayor que o igual a $8,33 + (4,17 \times \text{MWD})$.

El polietileno puede tener un índice de fusión (I_2) menor que aproximadamente 100 g/10 min y un índice de flujo (I_{21}) mayor que aproximadamente 10 g/10 min. En otro ejemplo, el polietileno puede tener un índice de fusión (I_2) menor que aproximadamente 50 g/10 min y un índice de flujo (I_{21}) mayor que aproximadamente 25 g/10 min. En otro ejemplo, el polietileno puede tener un índice de fusión (I_2) menor que aproximadamente 20 g/10 min y un índice de flujo (I_{21}) mayor que aproximadamente 40 g/10 min.

Se conocen diversos métodos para determinar la presencia de ramas de cadena larga. Por ejemplo, la ramificación de cadena larga puede determinarse usando espectroscopía de resonancia magnética nuclear (NMR) ^{13}C , y en una extensión limitada, p.ej., para homopolímeros de etileno y para ciertos copolímeros, puede cuantificarse 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 puede determinar la longitud de una rama de cadena larga para hasta seis átomos de carbono, cuando están presentes más que aproximadamente seis átomos de carbono, hay otras técnicas conocidas útiles para cuantificar o determinar la presencia de ramas de cadena larga en polímeros de etileno, tales como interpolímeros de etileno/1-octeno. Para los interpolímeros donde las resonancias de ^{13}C del comonomero se solapan completamente con las resonancias de ^{13}C de las ramas de cadena larga, puede marcarse isotópicamente el comonomero o bien los otros monómeros (tales como etileno) para que la ramificación de cadena larga pueda distinguirse del comonomero. Por ejemplo, puede prepararse un copolímero de etileno y 1-octeno usando etileno marcado con ^{13}C . En este caso, las resonancias de la ramificación de cadena larga asociadas con la incorporación macromérica serán potenciadas significativamente en intensidad y mostrarán un acoplamiento a los carbonos ^{13}C vecinos, mientras que las resonancias del octeno serán disminuidas. Otros métodos incluyen la técnica descrita en la patente de EE.UU. N° 4.500.648, que describe que la frecuencia de ramificación de cadena larga (LCBF) puede representarse por la ecuación $\text{LCBF} = b/M_w$, donde b es el número medio ponderal de las ramas de cadena larga por molécula y M_w es el peso molecular medio ponderal. Las medias del peso molecular y las características de ramificación de cadena larga pueden determinarse por cromatografía de permeación en gel y métodos de viscosidad intrínseca, respectivamente.

El polietileno puede tener ramificación de cadena larga (LCB). El nivel o cantidad de ramificación de cadena larga hace referencia al número de ramas de cadena larga por 1.000 átomos de carbono. Las ramas de cadena larga pueden tener una longitud mayor que 6 átomos de carbono hasta tan larga como la longitud de la cadena principal del polímero. Por ejemplo, el número de átomos de carbono en las ramas de cadena larga puede variar de un mínimo de aproximadamente 7, aproximadamente 8 o aproximadamente 9 a un máximo de aproximadamente 10, aproximadamente 50, aproximadamente 100, aproximadamente 1.000, aproximadamente 10.000 o más, dependiendo, al menos en parte, de las condiciones de polimerización. El polietileno puede tener ramificación de cadena larga (LCB) mayor que aproximadamente 0,01 por 1.000 átomos de carbono y menor que aproximadamente 0,05 por 1.000 átomos de carbono. Por ejemplo, el polietileno puede tener ramas de cadena larga que varían de un mínimo de aproximadamente 0,01, aproximadamente 0,015, aproximadamente 0,02, o aproximadamente 0,025 a un máximo de aproximadamente 0,035, aproximadamente 0,040, aproximadamente 0,045, o aproximadamente 0,05 por 1.000 átomos de carbono.

Las ramas introducidas como resultado de la incorporación de comonómero, tales como ramas de 8 carbonos de largo cuando se usa n-deceno como comonómero, no se consideran "Ramas de Cadena Larga" como se entiende convencionalmente en la técnica. En presencia de tal comonómero, la LCB en el polietileno puede determinarse por fraccionamiento por elución con aumento de temperatura preparativo (pTREF), donde el homopolímero o la fracción cristalina que eluye por encima de 95°C se separa del resto del polímero. Los detalles adicionales para la técnica pTREF pueden ser como se discute y describe en la publicación de solicitud de patente de EE.UU. N°: 2012/0028065. Usando las técnicas de NMR descritas, puede determinarse la cantidad de LCB en la fracción de homopolímero. La LCB en esta fracción puede estar en el intervalo 0,01 por 1.000 átomos de carbono a 0,05 ramas por 1.000 átomos de carbono.

Otros dos métodos útiles para cuantificar o determinar la presencia de ramas de cadena larga en polímeros de etileno, tales como interpolímeros de etileno/1-octeno, pueden incluir cromatografía de permeación en gel acoplada con un detector de dispersión de luz láser de ángulo bajo (GPC-LALLS) y cromatografía de permeación en gel acoplada con un detector viscosímetro diferencial (GPC-DV). El uso de estas técnicas para la detección de ramas de cadena larga y las teorías subyacentes se discuten y describen en la bibliografía. Véase, p.ej., G.H. Zimm, y W.H. Stockmayer, J. Chem. Phys., vol. 17, p. 1301 (1949); y A. Rudin, "Modern Methods of Polymer Characterization", John Wiley & Sons, Nueva York (1991) p. 103. Aún otro método para determinar la ramificación de cadena larga puede incluir GPC-FTIR, como describe E.J. Markel, et al. Macromolecules, vol. 33, p. 8541 (2000).

El análisis de distribución de comonómeros puede realizarse con Fraccionamiento de Elución por Cristalización (CEF) (PolymerChar en España) (Monrabal, B. et al., Macromol. Symp., 257, p. 71 (2007)). Puede usarse como disolvente orto-diclorobenceno (ODCB) con 600 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT) como antioxidante. La preparación de las muestras puede hacerse con un automuestreador a 160°C durante aproximadamente 2 horas bajo agitación a 4 mg/ml (a menos que se especifique de otra manera). El volumen de inyección puede ser aproximadamente 300 µl. El perfil de temperatura del CEF es: cristalización a 3°C/min de 110°C a 30°C, el equilibrio térmico a 30°C durante 5 minutos, elución a 3°C/min de 30°C a 140°C. El caudal durante la cristalización puede ser a 0,052 ml/min. El caudal durante la elución puede ser a 0,50 ml/min. Los datos pueden recogerse a un punto de datos/segundo. Las cuentas de vidrio pueden lavarse con ácido, y la columna de CEF puede rellenarse con cuentas de vidrio a 125 µm ± 6% (MO-SCI Specialty Products), con tuberías de acero inoxidable de 0,32 centímetros (0,125 pulgadas). El volumen de la columna puede ser aproximadamente 2,06 ml. La calibración de la temperatura de la columna puede realizarse usando una mezcla de polietileno lineal 1475a como Material de Referencia Normalizado de NIST (1,0 mg/ml) y Eicosano (2 mg/ml) en ODCB. La temperatura puede calibrarse ajustando la velocidad del calentamiento de la elución para que el polímero lineal 1475a de NIST tenga un pico de temperatura a 101°C, y el Eicosano tenga un pico de temperatura a 30,0°C. La resolución de la columna de CEF puede calcularse con una mezcla de polietileno lineal 1475a de NIST (1,0 mg/ml) y hexacontano (Fluka, puro, >97,0%, 1 mg/ml). Puede conseguirse una separación de línea de base de hexacontano y polietileno 1475a de NIST. El área del hexacontano (de 35,0°C a 67,0°C) al área del 1475a de NIST de 67,0°C a 110,0°C puede ser 50 a 50, la cantidad de fracción soluble por debajo de 35,0°C puede ser menos que 1,8% en peso. La resolución de la columna puede ser 6,0. La resolución la columna de CEF puede definirse como:

$$\text{Resolución} = \frac{\text{temperatura pico de 1475a de NIST} - \text{temperatura pico de hexacontano}}{\text{anchura a media altura de 1475a de NIST} + \text{anchura a media altura de hexacontano}}$$

El polietileno puede tener una distribución heterogénea de ramificación de cadena corta (SCB). Como se emplea en la presente memoria, las expresiones "distribución de ramificación heterogénea", "ramificado heterogéneamente" y "distribución heterogénea de ramificación de cadena corta" se usan de manera intercambiable y hacen referencia a: (1) moléculas de longitud de cadena diferente contienen niveles diferentes de comonómero, y en particular las moléculas de longitud de cadena más baja contienen cantidades más altas de comonómero, es decir, una relación etileno a comonómero más baja, (2) el polímero se caracteriza por una distribución de ramificación de cadena corta amplia, donde el índice de heterogeneidad del comonómero o (CHI) es < 0,5, y (3) el polímero contiene una fracción de alta densidad (cristalina) mensurable, mostrada como un pico a una temperatura de elución de aproximadamente 100°C en cualquiera de varias técnicas de fraccionamiento conocidas que implican elución fraccional del polímero en función de la temperatura, p.ej., fraccionamiento por elución con aumento de temperatura (TREF) (véase, p.ej., la patente de EE.UU. N° 5.008.204 y J. Wild et al., Poly. Sci., Poly. Phy. Ed., vol. 20, p. 441 (1982)), fraccionamiento con

análisis de cristalización (CRYSTAF) (véase, p.ej., D. Beigzadeh, J.B.P. Soares, y T.A. Duever; "Modeling of Fractionation in CRYSTAF Using Monte Carlo Simulation of Crystallizable Sequence Lengths: Ethylene/1-octene Copolymers Synthesized with Single-Site-Type Catalysts", J. Applied Polymer Science, vol. 80, No. 12, p. 2200 (2001); también B. Morabal, J. Blanco, J. Nieto, y J.B.P. Soares, Polym. Sci Part A: Polym. Chem., vol. 37, p. 89 (1999)), y fracción por elución y cristalización (CEF), que se discute y describe en la publicación WO N° WO2011/002868. El polietileno puede tener un índice de heterogeneidad de comonomero (CHI) menor que 0,5, menos que aproximadamente 0,47, menos que aproximadamente 0,45, menos que aproximadamente 0,43, menos que aproximadamente 0,40, menos que aproximadamente 0,37, menos que aproximadamente 0,35, menos que aproximadamente 0,33, menos que aproximadamente 0,3, menos que aproximadamente 0,27, menos que aproximadamente 0,25, menos que aproximadamente 0,23, o menos que aproximadamente 0,20.

Los compuestos se midieron en cuanto a la resistencia en estado fundido por Rheotens a 190°C y por EVF dinámica usando un reómetro ARES Melt. Los términos "resistencia en estado fundido" y "MS" se usan de manera intercambiable, y hacen referencia a la fuerza de tracción máxima medida en un filamento fundido de un fundido polimérico extruido de una boquilla de un reómetro capilar a una velocidad de cizallamiento constante de 33 segundos recíprocos (s^{-1}) mientras el filamento está siendo estirado por un par de rodillos de presión que están acelerando el filamento a una velocidad de aproximadamente 0,24 centímetros por segundo por segundo (cm/s^2) a partir de una velocidad inicial de aproximadamente 1 cm/s . La fuerza máxima puede determinarse a partir de los datos de la Fuerza frente a la velocidad de estiramiento como sigue: en ausencia de resonancia de estiramiento, el valor de la resistencia en estado fundido es el valor máximo inmediatamente antes de la rotura; en presencia de resonancia de estiramiento antes de la rotura, la resistencia en estado fundido es el valor medio de veinte puntos de datos antes de la aparición de la resonancia de estiramiento, donde la resonancia de estiramiento se define como una oscilación que tiene una amplitud mayor que 10% del valor medio de la oscilación. El filamento fundido se genera preferiblemente calentando aproximadamente 10 g de un polímero que es introducido en un cañón de un reómetro capilar Instron, equilibrando el polímero a 190°C durante cinco minutos, y extruyendo después el polímero a una velocidad de pistón de aproximadamente 2,54 $cm/minuto$ (cm/min) a través de una boquilla capilar con un diámetro de aproximadamente 0,21 cm y una longitud de aproximadamente 4,19 cm . La fuerza de tracción se mide preferiblemente con un Goettfert Rheotens, que se sitúa para que los rodillos de presión estén aproximadamente 10 cm directamente por debajo de un punto en el que el filamento sale de la boquilla capilar.

La resistencia en estado fundido del polietileno también puede representarse en la forma de una ecuación. Más particularmente, la resistencia en estado fundido del polietileno puede representarse por la ecuación: resistencia en estado fundido $\approx 7,6938 \times \exp(-1,56 \times \log(MI))$, donde el logaritmo es de base 10. En una o más realizaciones, el polietileno puede tener una densidad mayor que o igual a 0,945 g/cm^3 y una resistencia en estado fundido mayor que o igual a $a \times (3,7463 \times \exp(-1,485 \times \log(MI)))$, donde a es igual a 1,5, 1,55, 1,6, 1,65, 1,7, 1,75, 1,8, 1,85 o 1,9. Por ejemplo, un polietileno heterogéneo puede tener una densidad mayor que o igual a 0,945 g/cm^3 y una resistencia en estado fundido mayor que o igual a $a \times (3,7463 \times \exp(-1,485 \times \log(MI)))$, donde a es igual a 1,5, 1,75 o 1,9. En una o más realizaciones, el polietileno puede tener una densidad menor que 0,945 g/cm^3 y una resistencia en estado fundido mayor que o igual a $a \times (3,7463 \times \exp(-1,485 \times \log(MI)))$, donde a es igual a 1,2, 1,25, 1,3, 1,35, 1,4, 1,45, 1,5, 1,55, 1,6, 1,65, 1,7, 1,75, 1,8, 1,85 o 1,9. Por ejemplo, un polietileno heterogéneo puede tener una densidad menor que 0,945 g/cm^3 y una resistencia en estado fundido mayor que o igual a $a \times (3,7463 \times \exp(-1,485 \times \log(MI)))$, donde a es igual a 1,2, 1,5 o 1,9.

El polietileno puede tener una resistencia en estado fundido que varía de un mínimo de aproximadamente 2 centi-Newtons (cN), aproximadamente 3 cN, aproximadamente 3,5 cN, aproximadamente 4 cN, o aproximadamente 4,5 cN a un máximo de aproximadamente 6 cN, aproximadamente 8 cN, aproximadamente 10 cN, aproximadamente 12 cN, aproximadamente 14 cN, aproximadamente 16 cN, aproximadamente 18 cN, o aproximadamente 20 cN. Por ejemplo, el polietileno puede tener una resistencia en estado fundido de aproximadamente 2 cN a aproximadamente 7 cN, aproximadamente 2,5 cN a aproximadamente 6 cN, aproximadamente 3,3 cN a aproximadamente 7,3 cN, aproximadamente 3,6 cN a aproximadamente 7 cN, o aproximadamente 2,2 cN a aproximadamente 6,8 cN. En otro ejemplo, el polietileno puede tener una resistencia en estado fundido de aproximadamente 3,3 cN a aproximadamente 16 cN, aproximadamente 5 cN a aproximadamente 18 cN, aproximadamente 6 cN a aproximadamente 14 cN, aproximadamente 8 cN a aproximadamente 20 cN, o aproximadamente 8,5 cN a aproximadamente 17 cN. En otro ejemplo, el polietileno puede tener una resistencia en estado fundido de al menos 2 cN, al menos 3 cN, al menos 4 cN, al menos 5 cN, al menos 6 cN, al menos 7 cN, al menos 8 cN, al menos 9 cN, al menos 10 cN, al menos 11 cN, al menos 12 cN, al menos 13 cN, al menos 14 cN, al menos 15 cN, o al menos 16 cN. En otro ejemplo, el polietileno puede tener una resistencia en estado fundido de al menos 2,5 cN, al menos 3,5 cN, al menos 4,5 cN, al menos 5,5 cN, al menos 6,5 cN, al menos 7,5 cN, al menos 8,5 cN, al menos 9,5 cN, al menos 10,5 cN, al menos 11,5 cN, al menos 12,5 cN, al menos 13,5 cN, al menos 14,5 cN, al menos 15,5 cN, o al menos 16,5 cN.

El polietileno puede tener una pendiente de endurecimiento por deformación (SSH) mayor que aproximadamente 0,75, mayor que aproximadamente 0,80, mayor que aproximadamente 0,85, mayor que aproximadamente 0,90, mayor que aproximadamente 0,95, o mayor que aproximadamente 1,00, medida por un dispositivo de viscosidad extensional (EVF). Por ejemplo, el polietileno puede tener una SSH que varía de un mínimo de aproximadamente 0,76, aproximadamente 0,78, aproximadamente 0,80, aproximadamente 0,83, aproximadamente 0,85, o aproximadamente 0,87 a un máximo de aproximadamente 0,90, aproximadamente 0,95, aproximadamente 1,00, aproximadamente 1,10, aproximadamente 1,20, aproximadamente 1,30, o aproximadamente 1,40, medida por EVF. Por ejemplo, el polietileno

puede tener una pendiente de endurecimiento por deformación mayor que aproximadamente 0,75 a aproximadamente 1,35, aproximadamente 0,80 a aproximadamente 1,30, aproximadamente 0,90 a aproximadamente 1,29, aproximadamente 0,95 a aproximadamente 1,35, aproximadamente 1,00 a aproximadamente 1,35, o aproximadamente 1,05 a aproximadamente 1,30, medida por EVF.

- 5 La viscosidad extensional puede medirse por un dispositivo de viscosidad extensional (EVF) de TA Instruments (New Castle, DE) unido a un reómetro ARES de TA Instruments a velocidades de deformación de Hencky de 10 s^{-1} , 1 s^{-1} , y $0,1 \text{ s}^{-1}$ a 150°C . Puede prepararse una placa de muestra en una prensa de sobremesa Tetrahedron programable. El programa puede mantener el fundido a 177°C a una presión de 10^7 Pa (1.500 psi) durante 5 minutos. Después se retira la estructura hacia la mesa para enfriarla. Las muestras de ensayo pueden troquelarse de la placa de muestra usando una prensa perforadora y una boquilla manual con las dimensiones de aproximadamente $10 \text{ mm} \times 18 \text{ mm}$ (anchura x longitud). El espesor de los especímenes puede variar de aproximadamente $0,7 \text{ mm}$ a aproximadamente $1,1 \text{ mm}$.

- 10 El Dispositivo de Velocidad Extensional de TA instruments (EVF) puede usarse con un reómetro Aries convencional. La estufa del reómetro que encierra el dispositivo EVF puede ajustarse a una temperatura de ensayo de aproximadamente 150°C durante al menos 60 minutos antes de poner a cero los dispositivos. La anchura y el espesor de cada película de muestra puede medirse en tres ubicaciones diferentes de la placa de muestra y los valores medios pueden introducirse en el programa de ensayo (TA Orchestrator versión 7.2). Las densidades de la muestra a temperatura ambiente y a la temperatura de ensayo ($0,78 \text{ g/cm}^3$) también pueden introducirse en el programa de ensayo para permitir que el programa calcule la dimensiones reales de la película de muestra a la temperatura de ensayo. La densidad de la muestra a temperatura ambiente varía de muestra a muestra, y puede usarse la densidad medida según ASTM D-792. El espécimen de película puede unirse a cada uno de los dos tambores del dispositivo mediante un alfiler. La estufa puede cerrarse para dejar que se equilibre la temperatura antes de iniciar el ensayo. El ensayo se dividió en tres zonas. La primera zona es la zona de preestiramiento, que estira la película a una velocidad de deformación de aproximadamente $0,005 \text{ s}^{-1}$ durante 11 segundos. Preestirar la película puede reducir la deformación de la película introducida cuando se carga la película. Esto es seguido de una zona de relajación de aproximadamente 60 segundos, para minimizar o reducir la tensión introducida en la etapa de preestiramiento. La tercera zona es la zona de medida, donde la película es estirada a la velocidad de deformación de Hencky preajustada. Los datos recogidos en la tercera zona son los que se usan para el análisis.

- 15 La viscosidad extensional puede medirse a aproximadamente 150°C . Los datos para el cálculo de la pendiente del endurecimiento por deformación pueden recogerse a una velocidad de deformación de aproximadamente $0,1 \text{ s}^{-1}$. La pendiente del endurecimiento por deformación SSH puede calcularse como sigue: (a) se registran los datos como viscosidad (Pa·s) frente a tiempo transcurrido (segundos), (b) la viscosidad aumenta con el tiempo transcurrido; se consideran los datos en el intervalo del tiempo transcurrido $> 1 \text{ s}$ para los fines de este cálculo, (c) se apunta el punto inmediatamente antes de la rotura, o una disminución en la viscosidad, o un deslizamiento obvio de la muestra manifestado por una repentina elevación o caída en la fuerza: valor F_{max} y tiempo t_{max} ; se calcula el log de $t_{\text{max}} = L_{t_{\text{max}}}$, (d) con el tiempo expresado como $\log_{10}(\text{tiempo})$, el intervalo de datos a usar para el cálculo está entre $0,9 \times L_{t_{\text{max}}}$ y $0,75 \times L_{t_{\text{max}}}$ (el punto adyacente a y menor que $0,9 \times L_{t_{\text{max}}}$ y el punto adyacente a y mayor que $0,75 \times L_{t_{\text{max}}}$ definen los límites superior e inferior del intervalo), (e) usando el intervalo de la etapa (d), se representan gráficamente los datos como $\log(\text{viscosidad})$ frente a $\log(\text{tiempo})$, (f) usando técnicas de regresión lineal convencionales conocidas en la técnica, se ajusta una línea de la forma $y = m \times x + c$ a los datos (el ajuste lineal ofrecido en el programa EXCEL® de Microsoft Corporation es adecuado), (g) la pendiente del endurecimiento por deformación es igual a m . Dado que la pendiente se mide en espacio logarítmico, el valor de la pendiente del endurecimiento por deformación (SSH) es un número adimensional. Puede encontrarse información adicional con respecto a la viscosidad extensional en J. Chem. Educ., vol. 74, No. 8, p. 899 (1997); y J. Chem. Educ., vol. 72, No. 10, p. 954 (1995).

- 20 El catalizador puede usarse para polimerizar una o más olefinas para proporcionar uno o más productos poliméricos a partir de las mismas. Puede usarse cualquier procedimiento de polimerización, que incluyen, pero no se limitan a, procedimientos de alta presión, disolución, suspensión y/o fase gaseosa. Preferiblemente, se usa un procedimiento continuo en fase gaseosa que utiliza un reactor de lecho fluidizado para polimerizar etileno o etileno y uno o más comonómeros para proporcionar un polietileno o un copolímero de polietileno, respectivamente. Los comonómeros pueden ser como se discutieron y describieron anteriormente.

- 25 Un reactor de lecho fluidizado puede incluir una zona de reacción y una llamada zona de reducción de velocidad. La zona de reacción puede incluir un lecho de partículas de polímero crecientes, partículas de polímero formadas y una pequeña cantidad de partículas de catalizador fluidizadas por el flujo continuo del monómero gaseoso y el diluyente para retirar el calor de la polimerización a través de la zona de reacción. Opcionalmente, algunos de los gases recirculados pueden ser enfriados y comprimidos para formar líquidos que aumentan la capacidad de retirada de calor de la corriente de gas circulante cuando es readmitida en la zona de reacción. Puede determinarse fácilmente una velocidad adecuada del flujo de gas mediante un experimento sencillo. La reconstitución del monómero gaseoso a la corriente de gas circulante puede ser a una velocidad igual a la velocidad a la que el producto polimérico en partículas y el monómero asociado con el mismo pueden retirarse del reactor, y la composición del gas que pasa a través del reactor puede ajustarse para mantener una composición gaseosa de estado esencialmente estacionario dentro de la zona de reacción. El gas que sale de la zona de reacción puede hacerse pasar a la zona de reducción de velocidad, donde las partículas arrastradas son retiradas. Las partículas arrastradas más finas y el polvo pueden ser retirados en un ciclón y/o filtro de finos. El gas puede hacerse pasar a través de un intercambiador de calor, donde el calor de la

polimerización puede ser retirado, comprimirse en un compresor, y devuelto después a la zona de reacción. Se describen detalles adicionales del reactor y medios para operar con el reactor en, por ejemplo, las patentes de EE.UU. Nos. 3.709.853; 4.003.712; 4.011.382; 4.302.566; 4.543.399; 4.882.400; 5.352.749; y 5.541.270; el documento EP 0802202; y la patente de Bélgica N° 839.380.

5 La temperatura del reactor del procedimiento de lecho fluido puede variar de 30°C o 40°C o 50°C a 90°C o 100°C o 110°C o 120°C o 150°C. En general, la temperatura del reactor puede ser operada a la temperatura más alta que pueda ser factible, teniendo en cuenta la temperatura de sinterización del polietileno dentro del reactor. Independientemente del procedimiento usado para preparar el polietileno, la temperatura de polimerización o temperatura de reacción debe estar por debajo de la temperatura de fusión o "sinterización" del polietileno a ser formado. Por tanto, el límite superior de temperatura en una realización es la temperatura de fusión del polietileno producido en el reactor.

15 Puede usarse gas hidrógeno en la polimerización de olefinas para controlar las propiedades finales de la poliolefina, tal como se describe en "Polypropylene Handbook", en las páginas 76-78 (Hanser Publishers, 1996). Aumentar las concentraciones (presiones parciales) de hidrógeno puede aumentar la velocidad de flujo en fusión (MFR) (denominada también en la presente memoria índice de fusión (MI)) del polietileno generado. La MFR o MI puede ser influenciada, por tanto, por la concentración de hidrógeno. La cantidad de hidrógeno en el reactor de polimerización puede expresarse como una relación molar relativa al monómero polimerizable total, por ejemplo, etileno, o una mezcla de etileno y hexeno. La cantidad de hidrógeno usada en el procedimiento de polimerización puede ser una cantidad suficiente para conseguir la MFR o MI deseada de la resina de poliolefina final. En una realización, la relación molar de hidrógeno a monómero total (H_2 :monómero) puede estar en un intervalo de mayor que 0,0001 en una realización, y de mayor que 0,0005 en otra realización, y de mayor que 0,001 en aún otra realización, y menos que 10 en aún otra realización, y menos que 5 en aún otra realización, y menos que 3 en aún otra realización, y menos que 0,10 en aún otra realización, en donde un intervalo deseable puede incluir cualquier combinación de cualquier límite superior de relación molar con cualquier límite inferior de relación molar descritos en la presente memoria. Expresado de otra manera, la cantidad de hidrógeno en el reactor en cualquier momento puede variar hasta 5.000 ppm, y hasta 4.000 ppm en otra realización, y hasta 3.000 ppm en aún otra realización, y entre 50 ppm y 5.000 ppm en aún otra realización, y entre 500 ppm y 2.000 ppm en otra realización.

20 La una o más presiones de reactor en un procedimiento en fase gaseosa (una única etapa o bien dos o más etapas) puede variar de 690 kPa a 3.448 kPa, y en el intervalo de 1.379 kPa a 2.759 kPa en otra realización, y en el intervalo de 1.724 kPa a 2.414 kPa en aún otra realización.

El reactor de fase gaseosa puede ser capaz de producir de 227 kg de polímero por hora (kg/h) a 90.900 kg/h, y mayor que 455 kg/h en otra realización, y mayor que 4.540 kg/h en aún otra realización, y mayor que 11.300 kg/h en aún otra realización, y mayor que 15.900 kg/h en aún otra realización, y mayor que 22.700 kg/h en aún otra realización, y de 29.000 kg/h a 45.500 kg/h en aún otra realización.

35 En una o más realizaciones, puede usarse un reactor de etapas que emplea dos o más reactores en serie, donde un reactor puede producir, por ejemplo, un componente de alto peso molecular y otro reactor puede producir un componente de bajo peso molecular. En una o más realizaciones, la poliolefina puede producirse usando un reactor de fase gaseosa en etapas. Tales sistemas de polimerización comerciales se describen en, por ejemplo, "Volume 2, Metallocene-Based Polyolefins," en las páginas 366-378 (John Scheirs & W. Kaminsky, eds. John Wiley & Sons, Ltd. 2000); las patentes de EE.UU. Nos. 5.665.818; 5.677.375; y 6.472.484; y los documentos EP 0 517 868 y EP 0 794 200.

45 También puede usarse un procedimiento de polimerización en suspensión. Un procedimiento de polimerización en suspensión usa generalmente presiones en el intervalo de aproximadamente 101 kPa a aproximadamente 5.070 kPa e incluso mayores, y temperaturas en el intervalo de aproximadamente 0°C a aproximadamente 120°C, y más particularmente de aproximadamente 30°C a aproximadamente 100°C. En una polimerización en suspensión, puede formarse una suspensión de polímero sólido, en partículas, en un medio líquido diluyente de polimerización al que se añaden etileno y comonómeros, y a menudo hidrógeno junto con un catalizador. La suspensión que incluye el diluyente puede retirarse intermitentemente o continuamente del reactor, donde los componentes volátiles se separan del polímero y se reciclan, opcionalmente después de una destilación, al reactor. El diluyente líquido empleado en el medio de polimerización puede ser un alcano que tiene de 3 a 7 átomos de carbono, tal como, por ejemplo, un alcano ramificado. El medio empleado debe ser líquido en las condiciones de polimerización y relativamente inerte. Cuando puede usarse un medio de propano, el procedimiento debe ser operado por encima de la temperatura y presión críticas del diluyente de reacción. En una realización, puede emplearse un medio de hexano, isopentano o isobutano.

55 Pueden combinarse uno o más co-catalizadores, si se usan, con el catalizador fuera del reactor de polimerización, dentro del reactor de polimerización, o una combinación de los mismos. Por ejemplo, el catalizador y el co-catalizador pueden introducirse por separado en el reactor de polimerización y combinarse en el mismo. En otro ejemplo, el catalizador y el co-catalizador pueden combinarse uno con otro fuera de o externamente al reactor de polimerización, e introducirse como una mezcla en el reactor de polimerización. En otro ejemplo, puede combinarse una primera porción del co-catalizador con el catalizador externamente al reactor de polimerización, y puede combinarse una segunda porción del co-catalizador con la mezcla de la primera porción del co-catalizador y el catalizador dentro del

60

reactor de polimerización. El co-catalizador puede usarse en procedimientos de polimerización de alta presión, disolución, suspensión y/o fase gaseosa.

5 Se ha descubierto, sorprendentemente e inesperadamente, que las composiciones catalíticas de la invención discutidas y descritas en la presente memoria pueden producir polietileno y copolímeros de polietileno con eficacia y relaciones de flujo en fusión (I_{21}/I_2) aumentadas cuando se emplean cantidades menores de co-catalizador. Dicho de otro modo, disminuir la relación co-catalizador a catalizador puede permitir una productividad del catalizador aumentada (descrita típicamente como libras de resina producidas por libra de catalizador), así como relaciones de flujo en fusión aumentadas del polietileno o copolímeros de polietileno producidos. Por tanto, en realizaciones preferidas, la concentración de co-catalizador en la mezcla co-catalizador/catalizador puede ser menos que 10 aproximadamente 20 mmol de co-catalizador por mmol de titanio contenido en el catalizador, o menos que 10 aproximadamente 10 mmol de co-catalizador por mmol de titanio contenido en el catalizador, o menos que 20 aproximadamente 5 mmol de co-catalizador por mmol de titanio contenido en el catalizador.

15 En los procedimientos de polimerización descritos en la presente memoria, también puede desearse usar adicionalmente uno o más agentes de control estático para ayudar a regular los niveles estáticos en el reactor. Como se emplea en la presente memoria, un agente de control estático es una composición química que, cuando se introduce en un reactor de lecho fluidizado, puede influir en o dirigir la carga estática (negativamente, positivamente, o a cero) en el lecho fluidizado. El agente de control estático específico usado puede depender de la naturaleza de la carga estática, y la elección del agente de control estático puede variar dependiendo del polímero que se produce y el (los) compuesto(s) catalítico(s) que se usan. Por ejemplo, el uso de agentes de control estático se describe en la patente europea N° 0229368 y las patentes de EE.UU. Nos. 4.803.251; 4.555.370; y 5.283.278, y las referencias citadas en las mismas.

25 También pueden emplearse agentes de control tales como estearato de aluminio. El agente de control estático usado puede seleccionarse por su capacidad de recibir la carga estática en el lecho fluidizado sin afectar de manera adversa a la productividad. Otros agentes de control estático adecuados también pueden incluir diestearato de aluminio, aminas etoxiladas, y composiciones anti-estáticas tales como las proporcionadas por Innospec Inc. bajo el nombre comercial OCTASTAT. Por ejemplo, OCTASTAT™ 2000 es una mezcla de un copolímero de polisulfona, una poliamina polimérica, y ácido sulfónico soluble en aceite.

30 Cualquiera de los agentes de control mencionados anteriormente, así como los descritos en, por ejemplo, la solicitud de patente internacional WO 01/44322, enumerados bajo el título Sal Metálica de Carboxilato, y que incluyen los productos químicos y composiciones enumeradas como agentes antiestáticos, pueden emplearse en solitario o bien en combinación como agente de control. Por ejemplo, la sal metálica de carboxilato puede combinarse con un agente de control que contiene amina (p.ej., una sal metálica de carboxilato con cualquier miembro familiar que pertenece a la familia de productos KEMAMINE™ (disponible en Crompton Corporation) o ATMER™ (disponible en ICI Americas Inc.)).

35 Otros aditivos de continuidad útiles incluyen aditivos de etilenimina útiles en realizaciones descritas en la presente memoria, pueden incluir polietileniminas que tienen la siguiente fórmula general:



40 donde n puede ser de aproximadamente 10 a aproximadamente 10.000. Las polietileniminas pueden ser lineales, ramificadas o hiper-ramificadas (es decir, que forman estructuras poliméricas dendríticas o arborescentes). Pueden ser un homopolímero o copolímero de etilenimina o mezclas de los mismos (denominadas polietilenimina(s) en lo sucesivo). Aunque pueden usarse como polietilenimina polímeros lineales representados por la fórmula química --[CH₂ CH₂ NH]--, también pueden usarse materiales que tienen ramas primarias, secundarias y terciarias. La polietilenimina comercial puede ser un compuesto que tiene ramas del polímero de etilenimina. Están disponibles en el mercado polietileniminas adecuadas en BASF Corporation, bajo el nombre comercial Lupasol. Estos compuestos 45 pueden prepararse como un amplio intervalo de pesos moleculares y actividades de producto. Los ejemplos de polietileniminas comerciales vendidas por BASF adecuadas para el uso en la presente invención incluyen, pero no se limitan a, Lupasol™ FG y Lupasol™ WF. Otro aditivo de continuidad útil puede incluir una mezcla de diestearato de aluminio y un compuesto de tipo amina etoxilada, p.ej., IRGASTAT™ AS-990, disponible en Huntsman (antiguamente Ciba Specialty Chemicals). La mezcla de diestearato de aluminio y compuesto de tipo amina etoxilada puede estar suspendida en aceite mineral, p.ej., Hydrobrite 380. Por ejemplo, la mezcla de diestearato de aluminio y un compuesto 50 de tipo amina etoxilada puede estar suspendida en aceite mineral para tener una concentración en suspensión total que varía de aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 50% en peso o aproximadamente 10% en peso a aproximadamente 40% en peso, o aproximadamente 15% en peso a aproximadamente 30% en peso. Se describen otros agentes de control estático y aditivos útiles en la publicación de solicitud de patente de EE.UU. N° 2008/0045663.

55 El (los) aditivo(s) de continuidad o agente(s) de control estático pueden añadirse al reactor en una cantidad que varía de 0,05 a 200 ppm, en base al peso de todas las alimentaciones al reactor, excluyendo el reciclado, más preferiblemente en una cantidad que varía de 2 a 100 ppm; más preferiblemente de 4 a 50 ppm en aún otras realizaciones.

Como se discutió anteriormente, los polietilenos convencionales producidos a partir de polietilenos catalizados por Ziegler-Natta pueden ser, y a menudo son, mezclados con polietilenos de baja densidad y alta presión (LDPE) en un intento de combinar la procesabilidad del polietileno de baja densidad y los atributos físicos del polietileno catalizado por Ziegler-Natta. Se ha descubierto, sorprendentemente e inesperadamente, que los polietilenos catalizados por Ziegler-Natta discutidos y descritos en la presente memoria pueden evitar la necesidad, o reducir sustancialmente la necesidad, de mezclar LDPE y/o otros polímeros con los mismos para obtener una procesabilidad aceptable. En otras palabras, los polietilenos discutidos y descritos en la presente memoria pueden usarse en solitario o pueden mezclarse con uno o más polímeros adicionales, si así se desea. Otros polímeros adecuados que pueden mezclarse con los polietilenos discutidos y descritos en la presente memoria pueden incluir, pero no se limitan a, polietileno de baja densidad y alta presión (LDPE), etileno acetato de vinilo, etileno acrilato de etilo, etileno ácido acrílico, interpolímeros etileno-estireno, homopolímeros de polietileno, copolímeros de etileno/alfa-olefina preparados con catalizadores convencionales y procedimientos conocidos en la técnica, y similares, o cualquier combinación de los mismos.

Una mezcla polimérica que contiene el polietileno y uno o más otros polímeros, p.ej., LDPE, puede formarse usando equipos y métodos convencionales, tal como mezclando en seco los componentes individuales y mezclando en estado fundido posteriormente en un mezclador o mezclando los componentes entre sí directamente en un mezclador, tal como, por ejemplo, un mezclador Banbury, un mezclador Haake, un mezclador interno Brabender, o un extrusor de husillo simple o doble, que puede incluir un extrusor compositor y un extrusor de brazo lateral, usados directamente corriente abajo de un procedimiento de polimerización. En otro ejemplo, la mezcla polimérica puede producirse in situ usando una disposición de reactor y un procedimiento de polimerización multietapa. En una disposición de reactor multietapa, pueden conectarse en serie dos o más reactores, donde una mezcla de un primer polímero, p.ej., el polietileno y el precursor del catalizador, puede transferirse de un primer reactor a un segundo reactor, donde un segundo polímero, p.ej., un polietileno catalizado por metaloceno, puede producirse y mezclarse in situ con el primer polímero.

Una mezcla polimérica que incluye el polietileno puede incluir al menos 0,1 por ciento en peso (% en peso) y hasta 99,9% en peso del polietileno y al menos 0,1% en peso y hasta 99,9% en peso del uno o más otros polímeros, en base al peso combinado del polietileno y el uno o más otros polímeros. Por ejemplo, la cantidad del polietileno en la mezcla polimérica puede variar de un mínimo de aproximadamente 55% en peso, aproximadamente 60% en peso, aproximadamente 65% en peso, aproximadamente 70% en peso, o aproximadamente 75% en peso a un máximo de aproximadamente 80% en peso, aproximadamente 85% en peso, aproximadamente 90% en peso, aproximadamente 95% en peso, o aproximadamente 99% en peso, en base al peso combinado del polietileno y el uno o más otros polímeros. En otro ejemplo, la cantidad del polietileno en la mezcla polimérica puede variar de aproximadamente 60% en peso a aproximadamente 85% en peso, aproximadamente 75% en peso a aproximadamente 95% en peso, aproximadamente 80% en peso a aproximadamente 95% en peso, aproximadamente 80% en peso a aproximadamente 90% en peso, aproximadamente 85% en peso a aproximadamente 95% en peso, o aproximadamente 90% en peso a aproximadamente 95% en peso, en base al peso combinado del polietileno y el uno o más otros polímeros.

El polietileno y/o una mezcla polimérica que contiene el polietileno puede usarse para una amplia variedad de aplicaciones. Por ejemplo, el polietileno y/o una mezcla polimérica que incluye el polietileno puede ser particularmente útil en revestimiento por extrusión, procedimientos de película colada, procedimientos de película soplada, procedimientos de termoformación, procedimientos de moldeo por inyección y procedimientos de laminación. Los usos finales ilustrativos pueden incluir, pero no se limitan a, revestimientos, películas, productos basados en películas, láminas traseras de pañales, envoltorios domésticos, revestimientos de alambres y cables, artículos formados por técnicas de moldeo, p.ej., moldeo por inyección o soplado, espumación, colado, y combinaciones de los mismos. Los usos finales también pueden incluir productos preparados a partir de películas, p.ej., bolsas, envases, y películas para higiene personal, petacas, productos médicos, tales como por ejemplo, películas médicas y bolsas intravenosas (IV). En usos finales que incluyen películas, cualquiera o ambas de las superficies de las películas producidas a partir de la mezcla polimérica pueden ser modificadas por técnicas de post-formación conocidas y convencionales, tales como descarga de corona, tratamiento químico, tratamiento de llama y similares.

En un ejemplo, pueden prepararse películas monocapa a partir del polietileno y/o una mezcla polimérica que contiene el polietileno. En otro ejemplo, pueden prepararse películas multicapa a partir del polietileno y/o mezclas del mismo. Las películas multicapa pueden incluir una o más capas de película preparadas a partir de polímeros distintos al polietileno y/o las mezclas del mismo.

Para facilitar la discusión de diferentes estructuras de película multicapa, se usa en la presente memoria la siguiente notación. Cada capa de una película se denota como "A" o "B", donde "A" indica una capa de película que no contiene el polietileno y "B" indica una capa de película que tiene el polietileno. Donde una película incluye más que una capa A o más que una capa B, se adjuntan uno o más símbolos prima (', ", "", etc.) al símbolo A o B para indicar capas del mismo tipo que pueden ser las mismas o pueden diferir en una o más propiedades, tales como composición química, densidad, índice de fusión, espesor, etc. Finalmente, los símbolos para capas adyacentes se separan mediante una barra inclinada (/). Usando esta notación, una película de tres capas que tiene una capa interior o central del polietileno dispuesta entre dos capas de película convencionales exteriores, es decir, que no contienen el polietileno, se denotaría como A/B/A'. De manera similar, una película de cinco capas de capas convencionales/de mezclas poliméricas alternantes se denotaría como A/B/A'/B'/A". A menos que se indique de otro modo, el orden de izquierda a derecha o

derecha a izquierda de las capas no importa, ni tampoco el orden de los símbolos prima. Por ejemplo, una película A/B es equivalente a una película B/A, y una película A/A'/B/A" es equivalente a una película A/B/A'/A", para los fines descritos en la presente memoria.

5 El espesor relativo de cada capa de película se denota de manera similar, con el espesor de cada capa en relación a un espesor de película total de 100 (adimensional) indicado numéricamente y separado por barras inclinadas; p.ej., el espesor relativo de una película A/B/A' que tiene capas A y A' de 10 µm cada una y una capa B de 30 µm se denota como 20/60/20. Las películas convencionales ilustrativas pueden ser como se discuten y describen en, por ejemplo, las patentes de EE.UU. Nos. 6.423.420; 6.255.426; 6.265.055; 6.093.480; 6.083.611; 5.922.441; 5.907.943; 5.907.942; 5.902.684; 5.814.399; 5.752.362; 5.749.202; 7.235.607; 7.601.409; el documento RE 38.658; el documento RE 10 38.429; la publicación de solicitud de patente de EE.UU. N° 2007/0260016; y la publicación WO N° WO2005/065945.

15 Para las diversas películas descritas en la presente memoria, la capa "A" puede estar formada de cualquier material conocido en la técnica para uso en películas multicapa o en productos revestidos con película. Así, por ejemplo, la capa A puede estar formada de un segundo polietileno (homopolímero o copolímero), es decir, un polietileno que difiere en al menos una propiedad de los polietilenos discutidos y descritos en la presente memoria, y el polietileno puede ser, por ejemplo, un VLDPE, LDPE, LLDPE, MDPE, HDPE, así como otros polietilenos conocidos en la técnica. En otro ejemplo, la capa A puede estar formada de un polietileno (homopolímero o copolímero), un polímero no de polietileno, p.ej. un polipropileno, o una mezcla de un polietileno y un polímero no de polietileno.

20 Los polímeros adicionales ilustrativos (no de polietileno) que pueden usarse como o en la capa A pueden incluir, pero no se limitan a, otras poliolefinas, poliamidas, poliésteres, policarbonatos, polisulfonas, poliacetales, polilactonas, resinas de acrilonitrilo-butadieno-estireno, poli(óxido de fenileno), poli(sulfuro de fenileno), resinas de estireno-acrilonitrilo, estireno anhídrido maleico, poliimidas, policetonas aromáticas, o mezclas de dos o más de los anteriores. Las poliolefinas adecuadas pueden incluir, pero no se limitan a, polímeros que comprenden una o más olefinas C₂ a C₄₀ lineales, ramificadas o cíclicas, preferiblemente polímeros que comprenden propileno copolimerizado con una o más olefinas C₃ a C₄₀, preferiblemente una alfa-olefina C₃ a C₂₀, más preferiblemente alfa-olefinas C₃ a C₁₀.

25 En estructuras multicapa, una o más capas A también pueden ser una capa de unión promotora de la adhesión, tales como los copolímeros de etileno-ácido acrílico PRIMACOR™ disponibles en Dow Chemical Co. y/o copolímeros de etileno-acetato de vinilo. Otros materiales para las capas A pueden ser, por ejemplo, papel, nailon, copolímeros de etileno-alcohol vinílico, poli(cloruro de vinilideno), poli(tereftalato de etileno), polipropileno orientado, copolímeros de etileno-acetato de vinilo, copolímeros de etileno-ácido acrílico, copolímeros de etileno-ácido metacrílico, polímeros modificados por injerto, y papel.

30 Una o más capas A pueden ser reemplazadas por una capa de sustrato, tales como vidrio, plástico, papel, metal, etc., o la película entera puede revestirse o laminarse sobre un sustrato. Por tanto, aunque la discusión de la presente memoria se centra en películas multicapa, las películas que incluyen el polietileno también pueden usarse como revestimientos; p.ej., pueden revestirse películas (monocapa y multicapa) sobre un sustrato tal como papel, metal, vidrio, plástico y otros materiales capaces de aceptar un revestimiento.

35 La película de polímero puede ser una película multicapa con cualquiera de las siguientes estructuras ilustrativas: (a) películas de dos capas, tales como A/B y B/B'; (b) películas de tres capas, tales como A/B/A', A/A'/B, B/A/B' y B/B'/B"; (c) películas de cuatro capas, tales como A/A'/A"/B, A/A'/B/A", A/A'/B/B', A/B/A'/B', A/B/B'/A', B/A/A'/B', A/B/B'/B", B/A/B'/B" y B/B'/B'/B""; (d) películas de cinco capas, tales como A/A'/A"/A""/B, A/A'/A"/B/A""", A/A'/B/A"/A""", A/A'/A"/B/B', A/A'/B/A"/B', A/A'/B/B'/A", A/B/A'/B'/A", A/B/A'/A"/B, B/A/A'/A"/B', A/A'/B/B'/B", A/B/A'/B'/B", A/B/B'/B'/A', B/A/A'/B'/B", B/A/B'/A"/B", B/A/B'/B'/A', A/B/B'/B'/B""", B/A/B'/B'/B""", B/B'/A/B'/B""", y B/B'/B'/B""/B"""; y estructuras similares para películas que tienen seis, siete, ocho, nueve, veinticuatro, cuarenta y ocho, sesenta y cuatro, cien o cualquier otro número de capas. Debe apreciarse que pueden formarse películas que tienen aún más capas usando mezclas poliméricas, y tales películas están dentro del alcance de la invención.

45 El polietileno y/o una mezcla del mismo puede formarse en películas monocapa y/o multicapa por cualquier medio conocido, que incluye cualquier procedimiento de película soplada conocido en la técnica, incluyendo procedimientos de burbuja y doble burbuja, procedimientos de colado, p.ej., película colada y revestimiento por extrusión, moldeo por inyección, moldeo por soplado, extrusión de láminas y similares. Por ejemplo, el polietileno puede extruirse en estado fundido a través de una boquilla plana y enfriarse después para formar una película. En otro ejemplo, el polietileno 50 puede usarse como sellante, que puede revestirse por extrusión sobre un sustrato en la forma de una monocapa o bien un extrudado coextruido.

55 En un ejemplo, en un procedimiento de revestimiento por extrusión típico, el polietileno y/o el polietileno y uno o más otros polímeros, p.ej., el polietileno y un polietileno lineal, pueden alimentarse a un extrusor, donde el polietileno o el polietileno y uno o más otros polímeros se funden, mezclan y extruyen a través de la boquilla de ranura a una temperatura típicamente en el intervalo de aproximadamente 275°C a aproximadamente 340°C. Puede utilizarse un husillo de mezcla con elementos de barrera. El extrudado puede contactar con un rodillo de enfriamiento, que puede ser de alto brillo, mate o estampado. Una temperatura típica del rodillo de enfriamiento puede variar de aproximadamente 25°C a 35°C. Como se conoce en la técnica, puede realizarse una co-extrusión multicapa con dos o más capas, incluyendo al menos una de las capas el polietileno o una mezcla polimérica que incluye el polietileno.

El ancho de boquilla, espacio de boquilla, velocidad de extrusión y sustrato se eligen para proporcionar la anchura, espesor y velocidad de producción del extrudado deseados. Tanto el sustrato como la superficie revestida pueden tratarse en superficie con técnicas tales como las que se conocen en la técnica, tales como tratamiento de corona o de plasma. La superficie extruida puede tratarse adicionalmente con técnicas tales como estampado, tratamiento con silano para la preparación de papeles retirables, y otras técnicas y métodos como los que se conocen en la técnica.

En otro ejemplo, pueden prepararse películas coladas usando una máquina de línea de película colada como sigue. Pueden fundirse gránulos del polietileno, en solitario o mezclados con uno o más otros polímeros, a una temperatura que varía típicamente de aproximadamente 275°C a aproximadamente 325°C para polímeros colados (dependiendo del (de los) polímero(s) particular(es) usado(s)), eligiéndose la temperatura de fusión específica para concordar con la viscosidad en estado fundido del (de los) polímero(s) particular(es). En el caso de una película colada multicapa, los dos o más fundidos diferentes pueden transportarse a un adaptador de coextrusión que combina los dos o más flujos de fundido en una estructura multicapa, coextruida. Este flujo puede distribuirse a través de una boquilla de extrusión de películas de colector simple a la anchura deseada. La abertura del espacio de boquilla es típicamente aproximadamente 600 µm (0,025 pulgadas). Después el material puede estirarse hasta el calibre final. La relación de estiramiento del material es típicamente aproximadamente 21:1 para películas de 20 µm (0,8 miles). Puede usarse una caja de vacío, sujetador de bordes, cuchillo de aire, o cualquier combinación de los mismos, para sujetar el fundido que sale de la abertura de la boquilla a un rodillo de enfriamiento primario mantenido a aproximadamente 32°C (80°F). La película resultante puede recogerse en una bobinadora. El espesor de la película puede ser monitorizado por un monitor de calibres, y la película puede recortarse en los bordes mediante una recortadora. Una velocidad de línea de colado típica es de aproximadamente 76,2 m a aproximadamente 610 m (250 pies a aproximadamente 2.000 pies) por minuto. Un experto en la técnica apreciará que pueden usarse velocidades más altas para procedimientos similares tales como revestimiento por extrusión. Pueden usarse uno o más tratadores opcionales para tratar en superficie la película, si se desea. Tales procedimientos y aparatos de colado con rodillo de enfriamiento pueden ser como se discute y describe en, por ejemplo, *The Wiley-Encyclopedia of Packaging Technology*, Segunda Edición, A. L. Brody y K. S. Marsh, Ed., John Wiley y Sons, Inc., Nueva York (1997). Aunque el colado con rodillo de enfriamiento es un ejemplo, pueden emplearse otras formas de colado, tales como revestimiento por extrusión.

El espesor total de las películas monocapa y/o multicapa resultantes puede variar en base, al menos en parte, de la aplicación de uso final particular. Un espesor de película total de aproximadamente 5 µm a aproximadamente 100 µm, más típicamente aproximadamente 10 µm a aproximadamente 50 µm, puede ser adecuado para la mayoría de las aplicaciones. Los expertos en la técnica apreciarán que el espesor de las capas individuales para películas multicapa puede ajustarse en base al rendimiento de uso final deseado, el producto de uso final, la capacidad del equipo y otros factores.

Las películas preparadas a partir del polietileno o una mezcla polimérica del polietileno y uno o más otros polímeros discutidos y descritos en la presente memoria y/o el procedimiento para preparar las películas pueden tener propiedades mejoradas. Por ejemplo, pueden producirse películas que incluyen el polietileno con una carga del motor reducida y/o velocidades de estiramiento aumentadas durante la extrusión de la película en comparación con mezclas poliméricas tradicionales. La reducción en la carga del motor depende del equipo particular usado para la extrusión. Se ha descubierto, sorprendentemente e inesperadamente, que el polietileno y/o una mezcla polimérica del polietileno y LDPE discutidos y descritos en la presente memoria pueden reducir sustancialmente la carga del motor requerida para extruir el polietileno y/o la mezcla polimérica en aproximadamente 10% o más, aproximadamente 12% o más, aproximadamente 14% o más, aproximadamente 16% o más, aproximadamente 18% o más, aproximadamente 20% o más, aproximadamente 22%, aproximadamente 24% o más, aproximadamente 26% o más, aproximadamente 28% o más, o aproximadamente 30% o más en comparación con un polietileno comparativo y/o una mezcla polimérica comparativa que contiene el mismo LDPE y un polietileno tradicional cuando tanto el polietileno como el polietileno comparativo tienen un índice de fusión (I_2) de aproximadamente 1 g/10 min y el LDPE tiene un índice de fusión (I_2) de aproximadamente 1,9 g/10 min.

Pueden emplearse diversos aditivos en las composiciones de polietileno y/o las mezclas poliméricas que contienen el polietileno discutido y descrito en la presente memoria, dependiendo de las características de rendimiento requeridas por una aplicación particular. Los aditivos pueden incluirse en el polietileno y/o en un producto formado a partir del polietileno, tal como una película extruida, como se desee. En un ejemplo, el polietileno discutido y descrito en la presente memoria puede incluir de aproximadamente 0,1% en peso a aproximadamente 40% en peso de aditivos, en base al peso total del polietileno. En otro ejemplo, el polietileno puede incluir de aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 25% en peso de aditivos, en base al peso total del polietileno.

Los ejemplos de tales aditivos incluyen, pero no se limitan a, agentes de pegajosidad, ceras, polímeros funcionalizados tales como poliolefinas modificadas con ácidos y/o poliolefinas modificadas con anhídridos, antioxidantes (p.ej., fenólicos impedidos tales como IRGANOX® 1010 o IRGANOX® 1076, disponibles en Ciba-Geigy), (p.ej., IRGAFOS® 168, disponible en Ciba-Geigy), aceites, compatibilizadores, cargas, adyuvantes, promotores de la adhesión, plastificantes, polímeros de bajo peso molecular, agentes bloqueantes, agentes antibloqueantes, agentes antiestáticos, agentes de liberación, aditivos antiagarre, colorantes, tintes, pigmentos, auxiliares de procesamiento, estabilizantes al UV, estabilizantes al calor, neutralizadores, lubricantes, tensioactivos, agentes de nucleación, flexibilizadores, cauchos, abriillantadores ópticos, colorantes, diluyentes, modificadores de la viscosidad, poliolefinas oxidadas, y cualquier combinación de los mismos. Los aditivos pueden combinarse con uno o ambos del polietileno

primero o lineal y/o pueden combinarse con la mezcla del polietileno primero y lineal como componentes individuales adicionales, en mezclas maestras, o en cualquier combinación de los mismos.

Ejemplos

5 Para proporcionar una mejor comprensión de la discusión precedente, se proporcionan los siguientes ejemplos no limitantes. Todas las partes, proporciones y porcentajes son en peso, a menos que se indiquen de otro modo.

10 El catalizador usado para producir los polímeros de los Ejemplos 1-9, 16-19, Ejemplos de Referencia 12-15 y ejemplos comparativos C1-C17 fueron catalizadores de tipo Ziegler-Natta. El catalizador usado para producir los polímeros de los Ejemplos 1-9 se preparó según el siguiente procedimiento. Se cargaron aproximadamente 613 g de sílice Davison 955, adquirida en W. R. Grace & Co., que se había calcinado previamente a 600 °C, en un tanque de mezcla de 6 litros en una atmósfera inerte de nitrógeno. Se añadieron aproximadamente 2,3 kg de hexano desgasificado seco al tanque de mezcla y se calentó la suspensión hasta una temperatura de aproximadamente 60°C con mezcla. Se añadieron aproximadamente 865 g de una disolución 1,2 M de *n*-butiletilmagnesio (BEM) en heptano (19,6% en peso de BEM) a la suspensión de sílice/hexano durante el curso de aproximadamente 1 hora y se mezclaron durante una hora adicional a 60°C para producir un primer producto reaccionado. Se añadieron aproximadamente 198 g de dimetildiclorosilano (DMDCS) al primer producto reaccionado durante el curso de aproximadamente 1 hora y se mezclaron durante una hora adicional a 60°C para producir un segundo producto reaccionado. Se diluyeron aproximadamente 290 g de cloruro de titanio (IV) con aproximadamente 100 g de hexano antes de ser añadidos al segundo producto reaccionado durante el curso de aproximadamente 1 hora, y se mantuvieron a una temperatura de aproximadamente 60°C y se mezclaron adicionalmente durante aproximadamente 1 hora, y después se retiraron los volátiles a presión reducida para producir el catalizador. El catalizador estaba en la forma de un polvo de libre fluidez. Se preparó un segundo lote del mismo catalizador usado para producir los polímeros de los Ejemplos 1-9, y se usó para producir los polímeros de los Ejemplos 16-19. El segundo lote de catalizador se preparó según el mismo procedimiento que el primer lote. Ambos catalizadores se analizaron en cuanto al contenido de Ti, Mg, Cl⁻ y hexano, cuyos resultados se muestran en la Tabla 1 a continuación.

Tabla 1					
Catalizador	Cl ⁻ (mmol/g)	Mg (mmol/g)	Ti (mmol/g)	Mg/Ti	Hexano residual (% en peso)
Usado para producir los polímeros de los Ejemplos 1-9	4,82	1,58	0,86	1,84	0,04
Usado para producir los polímeros de los Ejemplos 16-19	4,24	1,72	0,70	2,46	<0,01

25 El catalizador usado para preparar los polímeros de los Ejemplos de Referencia 10, 11, y 13-15 se preparó según el siguiente procedimiento. Se añadieron aproximadamente 415 g de sílice Davison 955, adquirida en W. R. Grace & Co., que se había calcinado previamente a 600°C, a un tanque de mezcla de 6 litros en una atmósfera inerte de nitrógeno. Se añadieron aproximadamente 1,4 kg de hexano desgasificado seco al tanque de mezcla, y se calentó la suspensión hasta una temperatura de aproximadamente 30°C con mezcla. Se añadieron aproximadamente 524 g de una disolución 1,3 M de *n*-butiletilmagnesio (BEM) en heptano (19,9% en peso de BEM) a la suspensión de sílice/hexano durante el curso de aproximadamente 30 minutos y se mezclaron durante 19 horas adicionales a 30°C para producir un primer producto reaccionado. Se añadieron aproximadamente 1.210 g de una disolución 1,0 M de dicloruro de etilaluminio (EADC) en hexano (17,4% en peso) durante un periodo de 30 minutos al primer producto reaccionado y se mezclaron durante 4 horas adicionales a 30°C para producir un segundo producto reaccionado. Se añadieron aproximadamente 21,6 g de titanato de tetraisopropilo (TIPT) al segundo producto reaccionado y se mezclaron durante 16 horas adicionales a 30°C, y después se retiraron los volátiles a presión reducida para formar el catalizador. El catalizador era un polvo de libre fluidez.

40 El catalizador usado para preparar el polímero del Ejemplo de Referencia 12 se preparó según el siguiente procedimiento. Se añadieron aproximadamente 465 g de sílice Davison 955, adquirida en W. R. Grace & Co., que se había calcinado previamente a aproximadamente 600°C a un tanque de mezcla de 6 litros en una atmósfera inerte de nitrógeno. Se añadieron aproximadamente 1,5 kg de hexano desgasificado seco al tanque de mezcla, y se calentó la suspensión hasta una temperatura de aproximadamente 30°C con mezcla. Se añadieron aproximadamente 1.200 g de una disolución 1,2 M de *n*-butiletilmagnesio (BEM) en heptano (19,6% en peso de BEM) a la suspensión de sílice/hexano durante el curso de aproximadamente 30 minutos con mezcla para producir una primera mezcla. La primera mezcla se mezcló durante 19 horas adicionales a 30°C, después de lo cual se retiraron los sólidos por filtración. Después se suspendieron los sólidos en aproximadamente 1,6 litros de hexano y se mezclaron durante aproximadamente cinco minutos y después se retiraron por filtración. Este ciclo de lavado/filtración se repitió dos veces adicionales para un total de tres ciclos de lavado/filtración. Se añadieron aproximadamente 1,4 litros de hexano a los sólidos y se calentó la suspensión a aproximadamente 30°C con mezcla. Se añadieron aproximadamente 1.630 g de

una disolución 1,0 M de dicloruro de etilaluminio (EADC) en hexano (17,4% en peso) durante un periodo de 30 minutos para producir una segunda mezcla. La segunda mezcla se mezcló durante 4 horas adicionales a una temperatura de aproximadamente 30°C. Se añadieron aproximadamente 24,2 g de titanato de tetraisopropilo (TIPT) a la segunda mezcla para producir el catalizador o composición catalítica. La composición catalítica se mezcló durante 16 horas adicionales a 30°C, después de lo cual se retiraron los sólidos por filtración. Después se suspendieron los sólidos en aproximadamente 1,6 litros de hexano y se mezclaron durante aproximadamente cinco minutos antes de ser retirados por filtración. Este ciclo de lavado/filtración se repitió dos veces adicionales para un total de tres ciclos de lavado/filtración. A continuación, se retiraron los volátiles de la composición catalítica a presión reducida. Se recuperó un catalizador en la forma de un polvo de libre fluidez.

Debe apuntarse que los catalizadores usados para producir los polímeros de los Ejemplos 1-9,16-19 y los Ejemplos de Referencia 10-15 se prepararon sin la adición de ningún donador de electrones, como se discutió y describió anteriormente. Por tanto, el catalizador puede denominarse "catalizador exento de donadores". Los catalizadores usados para preparar los polímeros de los Ejemplos 10-15 se analizaron en cuanto al contenido de Ti, Mg, Al, y Cl, cuyos resultados se muestran en la Tabla 2 a continuación.

Catalizador	Cl ⁻ (mmol/g)	Mg (mmol/g)	Ti (mmol/g)	Al (mmol/g)	Mg/Ti
Usado para producir los polímeros de los Ejemplos 10, 11, y 12-15	4,41	1,20	0,12	2,22	10,30
Usado para producir el polímero del Ejemplo 12	4,45	1,91	0,12	0,95	15,90

Se usó un reactor de polimerización de lecho fluidizado en fase gaseosa del diseño UNIPOL™ PE Process que tiene un diámetro nominal de aproximadamente 35,6 cm (aproximadamente 14 pulgadas) para la producción continua tanto de polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) como polietileno de alta densidad (HDPE). En estos casos, el ventilador del gas de ciclo se situó corriente arriba del intercambiador de calor del gas de ciclo en el bucle de recirculación de gas, pero podrían haberse invertido los dos para reducir la temperatura del gas donde entrara en el intercambiador de calor. La tubería de ciclo fue de aproximadamente 5,1 cm (aproximadamente 2 pulgadas) de diámetro y su caudal se manipuló mediante una válvula de bola en la línea del ciclo para controlar la velocidad superficial del gas en el lecho fluido a la velocidad deseada. Los monómeros y componentes gaseosos se añadieron corriente arriba del refrigerador antes del ventilador, en el impulsor del ventilador o después del ventilador. El sistema catalítico se añadió continuamente en alícuotas pequeñas discretas por medio de un tubo de aproximadamente 0,317 cm (aproximadamente 0,125 pulgadas) directamente al lecho fluidizado a una altura aproximadamente 0,1 m a 2 m por encima de la placa distribuidora y lo más preferiblemente a aproximadamente el intervalo de 0,2 m a aproximadamente 1,2 m usando un flujo de gas nitrógeno portador en una ubicación aproximadamente 15% a aproximadamente 50% del diámetro del reactor. Se utilizó trietilaluminio (TEAL) como cocatalizador y se añadió al reactor como disolución en hexano. Donde se usó un aditivo de continuidad, se introdujo en cantidades medidas en el reactor una mezcla 50/50 de una suspensión de un aditivo de continuidad de hidroxietilstearylamina y diestearato de aluminio desde un recipiente de alimentación de suspensiones agitado para mantener la concentración deseada en el lecho en base a la velocidad de producción del polímero usando un hidrocarburo inerte, tal como isopentano, como medio portador. El producto polimérico se extrajo periódicamente del reactor mediante un tanque de aislamiento de descarga en alícuotas de aproximadamente 0,2 kg a 5 kg para mantener un nivel o peso medio aproximado del lecho fluidizado.

Las condiciones de polimerización y los resultados para la producción de los polímeros de los Ejemplos 1-9,16-19 y los Ejemplos de Referencia 10-15 se muestran en las Tablas 3A-C a continuación.

Ejemplos	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7
Tipo de polímero	HDPE	HDPE	HDPE	HDPE	HDPE	HDPE	HDPE
Contenido de Ti en el catalizador (% en peso)	4,11	4,11	4,11	4,11	4,11	4,11	4,11
Contenido de Al en el catalizador (% en peso)	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11
Contenido de Mg en el catalizador (% en peso)	3,84	3,84	3,84	3,84	3,84	3,84	3,84

ES 2 752 139 T3

Velocidad de prod. (kg/h) - (lbs/h)	15,5 - 34,1	17,2 - 38	15,3 - 33,8	16,8 - 37	17,3 - 38,2	17,9 - 39,5	16,3 - 36
Tiempo de residencia (h)	3,2	2,9	3,3	3	3	2,8	3
Presión parcial de C ₂ (kPa) - (psia)	827,4 - 120	827,4 - 120	696,4 - 101	827,4 - 120	827,4 - 120	827,4 - 120	827,4 - 120
H ₂ /C ₂ (m/m)	0,135	0,18	0,182	0,182	0,282	0,218	0,169
Relación de conc. C ₄ /C ₂ (m/m)	0,0113	0,0178	0,0126	0,0171	0,0089	0,0205	0,0224
Relación de conc C ₆ /C ₂ (m/m)	-	-	-	-	-	-	-
Isopentano (% en moles)	0,19	0,17	0,3	0,16	0,28	0,3	0,3
Presión del reactor (MPa) - (psig)	2,4 - 346	2,4 - 346	2,4 - 346	2,4 - 346	2,4 - 346	2,4 - 346	2,4 - 346
Temperatura del reactor (°C)	102	102	102	102	102	102	102
Velocidad del gas (m/s) - (ft/s)	0,58 - 1,9	0,58 - 1,91	0,50 - 1,66	0,59 - 1,93	0,60 - 1,97	0,60 - 1,96	0,60 - 1,96
Peso del lecho (kg) - (lbs)	49,9 - 110	49,9 - 110	50,3 - 111	49,9 - 110	52,2 - 115	49,9 - 110	49,9 - 110
Densidad aparente del fluido (kg/m ³) - (lb/ft ³)	222,6 - 13,9	213,0 - 13,3	201,8 - 12,6	211,4 - 13,2	240,3 - 15	200,2 - 12,5	195,4 - 12,2
Identificación del cocatalizador	TEAL	TEAL	TEAL	TEAL	TEAL	TEAL	TEAL
Conc. de cocatalizador (% en peso)	1	1	1	1	1	1	1
Alimentación del cocatalizador (cm ³ /h)	75,1	75	135,3	74,8	151,5	150,5	150,3
Conc. de cocatalizador en el reactor - en base a la velocidad de prod. (ppmp)	30	27	55	28	54	52	57
Aditivo de cont.	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ninguno
Conc. de aditivo de continuidad (% en peso)	-	-	-	-	-	-	-
Alimentación de aditivo de continuidad (cm ³ /h)	-	-	-	-	-	-	-
Conc. de aditivo de cont. en el reactor - en base a la velocidad de prod. (ppmp)	-	-	-	-	-	-	-
Prod. del cat. - en base a Ti por ICPEs (g de PE/g de catalizador)	9.536	10.883	-	-	-	-	-
Prod. del cat. en base al resto de materiales (g de PE/g de catalizador)	13.008	15.077	13.967	14.680	10.464	14.070	15.220

Tabla 3B						
Ejemplos	Ej. 8	Ej. 9	Ej. 10	Ej. 11	Ej. 12	Ej. 13
Tipo de polímero	HDPE	HDPE	HDPE	HDPE	HDPE	HDPE
Contenido de Ti en el catalizador (% en peso)	4,11	4,11	0,59	0,59	0,56	0,59
Contenido de Al en el catalizador (% en peso)	0,11	0,11	2,57	2,57	5,99	2,57
Contenido de Mg en el catalizador (% en peso)	3,84	3,84	4,65	4,65	2,92	4,65
Velocidad de prod. (kg/h) - (lbs/h)	16,5 - 36,4	15,2 - 33,5	15,3 - 33,7	13,5 - 29,8	10,8 - 23,9	14,6 - 32,2
Tiempo de residencia (h)	3	3,3	3,4	3,9	4,8	3,6
Presión parcial de C ₂ (kPa) - (psia)	827,4 - 120	827,4 - 120	827,4 - 120	827,4 - 120	827,4 - 120	827,4 - 120
H ₂ /C ₂ (m/m)	0,155	0,162	0,245	0,153	0,258	0,16
Relación de conc. C ₄ /C ₂ (m/m)	0,0182	0,0141	0,0096	0,0094	0,008	0,009
Relación de conc C ₆ /C ₂ (m/m)	-	-	-	-	-	-
Isopentano (% en moles)	0,31	0,3	0,16	0,18	0,75	0,17
Presión del reactor (MPa) - (psig)	2,4 - 346	2,4 - 346	2,4 - 347	2,4 - 347	2,4 - 347	2,4 - 347
Temperatura del reactor (°C)	102	102	102	102	102	102
Velocidad del gas (m/s) - (ft/s)	0,59 - 1,95	0,59 - 1,95	0,55 - 1,8	0,55 - 1,8	0,55 - 1,8	0,55 - 1,81
Peso del lecho (kg) - (lbs)	49,4 - 109	49,4 - 109	52,2 - 115	52,2 - 115	52,2 - 115	52,2 - 115
Densidad aparente del fluido (kg/m ³) - (lb/ft ³)	197,0 - 12,3	201,8 - 12,6	286,7 - 17,9	285,1 - 17,8	269,1 - 16,8	283,5 - 17,7
Identificación del cocatalizador	TEAL	TEAL	TEAL	TEAL	TEAL	TEAL
Conc. del cocatalizador (% en peso)	1	1	1	1	1	1
Alimentación del cocatalizador (cm ³ /h)	149,9	149,9	74,8	74,9	373,9	74,8
Conc. de cocatalizador en el reactor - en base a la velocidad de prod. (ppmp)	56	61	30	34	214	32
Aditivo de cont.	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ninguno
Conc. de aditivo de continuidad (% en peso)	-	-	-	-	-	-
Alimentación de aditivo de continuidad (cm ³ /h)	-	-	-	-	-	-
Conc. de aditivo de cont. en el reactor - en base a la velocidad de prod. (ppmp)	-	-	-	-	-	-
Prod. del cat. - en base a Ti por ICPES (g de PE/g de catalizador)	-	9.222	-	-	1.422	3.758
Prod. del cat. en base al resto de materiales (g de PE/g de catalizador)	14.460	12.184	4.629	3.801	1.705	4.106

Tabla 3C						
Ejemplos	Ej. 14	Ej. 15	Ej. 16	Ej. 17	Ej. 18	Ej. 19
Tipo de polímero	HDPE	HDPE	HDPE	HDPE	LLDPE	LLDPE
Contenido de Ti en el catalizador (% en peso)	0,59	0,59	3,34	3,34	3,34	3,34
Contenido de Al en el catalizador (% en peso)	2,57	2,57	4,18	4,18	4,18	4,18
Contenido de Mg en el catalizador (% en peso)	4,65	4,65	0,167	0,167	0,167	0,167
Velocidad de prod. (kg/h) - (lbs/h)	14,2 - 31,3	15,0 - 33	15,9 - 35,1	13,8 - 30,4	16,4 - 36,1	14,6 - 32,1
Tiempo de residencia (h)	3,6	3,4	2,81	3,05	2,89	2,9
Presión parcial de C ₂ (kPa) (psia)	827,4 - 120	827,4 - 120	828,7 - 120,2	828,1 - 120,1	551,6 - 80	551,6 - 80
H ₂ /C ₂ (m/m)	0,119	0,121	0,1583	0,1796	0,1248	0,1102
Relación de conc. C ₄ /C ₂ (m/m)	0,0052	0,0048	0,0178	0,0175	-	0,376
Relación de conc C ₆ /C ₂ (m/m)	-	-	-	-	0,139	-
Isopentano (% en moles)	0,18	0,18	0,19	0,23	1,74	1,28
Presión del reactor (MPa) - (psig)	2,4 - 347	2,4 - 347	2,4 - 346,4	2,4 - 346,6	2,4 - 346,6	2,4 - 346
Temperatura del reactor (°C)	102	102	102	102	88	88
Velocidad del gas (m/s) - (ft/s)	0,55 - 1,82	0,56 - 1,85	0,55 - 1,81	0,53 - 1,73	0,59 - 1,93	0,55 - 1,8
Peso del lecho (kg) - (lbs)	51,7 - 114	51,2 - 113	44,9 - 99	42,2 - 93	47,2 - 104	42,2 - 93
Densidad aparente del fluido (kg/m ³) - (lb/ft ³)	280,3 - 17,5	291,5 - 18,2	165,0 - 10,3	187,4 - 11,7	214,6 - 13,4	173,0 - 10,8
Identificación del cocatalizador	TEAL	TEAL	TEAL	TEAL	TEAL	TEAL
Conc. del cocatalizador (% en peso)	1	1	1	1	1	1
Alimentación del cocatalizador (cm ³ /h)	75,3	39,9	135,6	135,6	129,2	135,5
Conc. del cocatalizador en el reactor - en base a la velocidad de prod. (ppmp)	33	17	53	61	49	58
Aditivo de cont.	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Sí	Sí
Conc. de aditivo de continuidad (% en peso)	-	-	-	-	15	15
Alimentación de aditivo de continuidad (cm ³ /h)	-	-	-	-	1,5	0,5
Conc. de aditivo de cont. en el reactor - en base a la velocidad de prod. (ppmp)	-	-	-	-	15,6	5,8
Prod. del cat. - en base a Ti por ICPES (g de PE/g de catalizador)	4.014	4.538	-	10.050	9.386	8.743
Prod. del cat. en base al resto de materiales (g de PE/g de catalizador)	3.992	4.205	13.181	14.495	10.300	11.438

ES 2 752 139 T3

Se usó el UCAT® A2020 (disponible en Univation Technologies LLC) para producir los polímeros de los ejemplos comparativos C1 y C2. Se usó el catalizador SYLOPOL® 5006, adquirido en Davison, para producir los polímeros de los ejemplos comparativos C3-C11. Los resultados de polimerización para los ejemplos comparativos C1-C11 se muestran en las Tablas 4A-B a continuación.

Tabla 4A						
Ejemplos	C1	C2	C3	C4	C5	C6
Tipo de polímero	HDPE	HDPE	HDPE	HDPE	HDPE	HDPE
Contenido de Ti en el catalizador (% en peso)	1,06	1,06	1,31	1,31	1,31	1,31
Contenido de Al en el catalizador (% en peso)	2,93	2,93	5,10	5,10	5,10	5,10
Contenido de Mg en el catalizador (% en peso)	1,66	1,66	3,17	3,17	3,17	3,17
Velocidad de prod. (kg/h) - (lbs/h)	15,5 - 34,2	17,6 - 38,7	17,4 - 38,3	16,0 - 35,2	15,1 - 33,3	17,6 - 38,7
Tiempo de residencia (h)	3,2	2,9	3,0	3,3	3,5	3,0
Presión parcial de C ₂ (kPa) - (psia)	689,5 100	827,4 - 120	827,4 - 120	827,4 - 120	827,4 - 120	827,4 - 120
H ₂ /C ₂ (m/m)	0,418	0,180	0,257	0,268	0,360	0,346
Relación de conc, C ₄ /C ₂ (m/m)	0,0109	0,0078	0,0062	0,0056	0,0078	0,0102
Relación de conc C ₆ /C ₂ (m/m)	-	-	-	-	-	-
Isopentano (% en moles)	3,55	4,11	0,38	0,29	0,28	0,29
Presión del reactor (MPa) - (psig)	2,4 - 347	2,4 - 347	2,4 - 347	2,4 - 347	2,4 - 347	2,4 - 347
Temperatura del reactor (°C)	102	102	102	102	102	102
Velocidad del gas (m/s) - (ft/s)	0,61 - 2,00	0,60 - 1,98	0,61 - 2,00	0,61 - 1,99	0,60 - 1,97	0,60 - 1,97
Peso del lecho (kg) - (lbs)	50,3 - 111	50,8 - 112	52,2 - 115	52,2 - 115	52,6 - 116	52,2 - 115
Densidad aparente del fluido (kg/m ³) - (lb/ft ³)	243,5 - 15,2	245,1 - 15,3	281,9 - 17,6	280,3 - 17,5	281,9 - 17,6	278,7 - 17,4
Identificación del cocatalizador	TEAL	TEAL	TEAL	TEAL	TEAL	TEAL
Conc. del cocatalizador (% en peso)	2,5	2,5	1,0	1,0	1,0	1,0
Alimentación del cocatalizador (cm ³ /h)	299,0	300,1	150,6	149,6	150,5	150,3
Conc. de cocatalizador en el reactor - en base a la velocidad de prod. (ppmp)	299	265	54	58	62	53
Aditivo de cont.	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ninguno
Conc. de aditivo de continuidad (% en peso)	-	-	-	-	-	-
Alimentación de aditivo de continuidad (cm ³ /h)	-	-	-	-	-	-
Conc. de aditivo de cont. en el reactor - en base a la velocidad de prod. (ppmp)	-	-	-	-	-	-
Prod. del cat. - en base a Ti por ICPES (g de PE/g de catalizador)	-	3.464	-	5.928	-	-
Prod. del cat. en base al resto de materiales (g de PE/g de catalizador)	6.734	5.518	13.421	11.861	10.809	12.538

Tabla 4B					
Ejemplos	C7	C8	C9	C10	C11
Tipo de polímero	HDPE	HDPE	HDPE	HDPE	HDPE
Contenido de Ti en el catalizador (% en peso)	1,31	1,31	1,31	1,31	1,31
Contenido de Al en el catalizador (% en peso)	5,10	5,10	5,10	5,10	5,10
Contenido de Mg en el catalizador (% en peso)	3,17	3,17	3,17	3,17	3,17
Velocidad de prod. (kg/h) - (lbs/h)	16,9 - 37,3	16,6 - 36,7	17,7 - 39,1	19,4 - 42,8	8,12- 17,9
Tiempo de residencia (h)	3,1	3,2	3,0	2,7	6,4
Presión parcial de C ₂ (kPa) - (psia)	827,4 - 120	827,4 - 120	827,4 - 120	827,4 - 120	689,5 - 100
H ₂ /C ₂ (m/m)	0,340	0,334	0,338	0,404	0,344
Relación de conc, C ₄ /C ₂ (m/m)	0,0096	0,0092	0,0096	0,0015	0,0164
Relación de conc C ₆ /C ₂ (m/m)	-	-	-	-	-
Isopentano (% en moles)	0,14	0,28	0,53	0,26	0,33
Presión del reactor (MPa) - (psig)	2,4 - 347	2,4 - 347	2,4 - 347	2,4 - 347	2,4 - 347
Temperatura del reactor (°C)	102	102	102	102	100
Velocidad del gas (m/s) - (ft/s)	0,60 - 1,97	0,60 - 1,97	0,60 - 1,97	0,60 - 1,97	0,60 - 1,97
Peso del lecho (kg) - (lbs)	52,6 - 116	52,6 - 116	53,1 - 117	53,5 - 118	52,2 - 115
Densidad aparente del fluido (kg/m ³) - (lb/ft ³)	259,5 - 16,2	277,1 - 17,3	285,1 - 17,8	291,5 - 18,2	277,1 - 17,3
Identificación del cocatalizador	TEAL	TEAL	TEAL	TEAL	TEAL
Conc. del cocatalizador (% en peso)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Alimentación del cocatalizador (cm ³ /h)	74,8	149,7	300,4	149,5	150,0
Conc. de cocatalizador en el reactor - en base a la velocidad de prod. (ppmp)	27	56	105	48	114
Aditivo de cont.	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ninguno
Conc. de aditivo de continuidad (% en peso)	-	-	-	-	-
Alimentación de aditivo de continuidad (cm ³ /h)	-	-	-	-	-
Conc. de aditivo de cont. en el reactor - en base a la velocidad de prod. (ppmp)	-	-	-	-	-
Prod. del cat. - en base a Ti por ICPES (g de PE/g de catalizador)	8.037	6.121	4.651	-	-
Prod. del cat. en base al resto de materiales (g de PE/g de catalizador)	14.653	11.890	8.715	9.699	10.182

El polímero del ejemplo comparativo C12 fue TUFLIN® HS-7098 NT 7 (un copolímero de etileno y hexeno) y se adquirió en Dow Chemical Company. El polímero del ejemplo comparativo C13 fue DFDA 7047 NT 7 (un copolímero

de etileno y buteno) y se adquirió en Dow Chemical Company. El polímero del ejemplo comparativo C14 se produjo con polietileno LDPE 501i y se adquirió en Dow Chemical Company. El polímero del ejemplo comparativo C16 fue AFFINITY™ PL 1880G (un copolímero de etileno y octeno) y se adquirió en Dow Chemical Company. El polímero del ejemplo comparativo C17 fue EXCEED® 1018CA (un copolímero de etileno y hexeno) y se adquirió en ExxonMobil Chemical.

El ejemplo comparativo C15 se produjo usando un reactor de autoclave de fase gaseosa de 2 litros. Se usó el siguiente procedimiento para producir el polímero del ejemplo comparativo C15. El reactor sellado se cicló varias veces mediante una etapa de calor y purga de nitrógeno para asegurar que el reactor estaba limpio y en una atmósfera inerte de nitrógeno. Se añadió aproximadamente 1 l de isobutano líquido al reactor sellado a temperatura ambiente. Se añadió al reactor una carga de aproximadamente 1,3 ml de trietilaluminio 1M desde un cilindro de disparo usando presión de nitrógeno. Se encendió el agitador del reactor y se ajustó a 800 rpm. Se añadieron hidrógeno (3,83 l) y 20 ml de 1-hexeno. Se calentó el reactor hasta una temperatura de aproximadamente 85°C y se añadió etileno para alcanzar una presión diferencial de 861,8 kPa (125 psi). Se añadió al reactor una carga nominal de 35 mg de UCAT® A2020 (disponible en Univation Technologies LLC) desde un cilindro de disparo usando presión de nitrógeno. La presión de alimentación de etileno se aumentó para concordar con la presión del reactor. La polimerización continuó a aproximadamente 85°C y se añadió etileno continuamente para mantener el reactor a presión constante. Después de una hora, se enfrió el reactor hasta la temperatura ambiente, se purgó, se abrió y se recuperó el producto polimérico.

Se muestran propiedades seleccionadas para los polímeros de los Ejemplos 1-9, 16-19 y los Ejemplos de Referencia 10-15 y los ejemplos comparativos C1-C17 en la Tabla 5 a continuación.

Tabla 5

Ej.	Comonomero	MI (I ₂)	Densidad (g/cm ³)	Mw	Mz	MWD	MFR (I ₂₁ /I ₂)	MS (cN)	Pendiente por EVF (SSH)	CHI
Ej. 1	Buteno	0,40	0,9548	143.760	615.200	5,99	40,0	14,0	0,928	-
Ej. 2	Buteno	1,01	0,9549	121.260	570.400	6,26	37,8	8,5	-	-
Ej. 3	Buteno	1,02	0,9555	120.310	520.500	5,84	36,4	7,3	-	-
Ej. 4	Buteno	1,03	0,9544	122.190	575.100	6,27	38,8	8,5	-	-
Ej. 5	Buteno	3,24	0,9597	94.390	404.600	5,88	33,8	3,3	-	-
Ej. 6	Buteno	2,12	0,9562	98.230	382.100	5,50	33,8	4,8	-	-
Ej. 7	Buteno	1,13	0,9532	109.100	389.300	4,97	35,4	6,7	-	-
Ej. 8	Buteno	0,86	0,9544	118.900	436.600	5,48	37,7	8,3	-	-
Ej. 9	Buteno	0,84	0,9553	120.400	439.100	5,03	37,3	8,0	1,284	-
Ej. 10	Buteno	0,40	0,9531	165.200	629.200	6,08	33,0	6,8	0,452	-
Ej. 11	Buteno	0,43	0,9541	162.830	617.600	6,14	32,8	6,5	-	-
Ej. 12	Buteno	0,94	0,9531	135.950	524.700	5,94	30,6	3,7	-	-
Ej. 13	Buteno	0,96	0,9541	134.060	551.900	6,08	30,5	3,7	-	-
Ej. 14	Buteno	1,00	0,9550	134.250	566.700	6,27	31,0	3,8	0,631	-
Ej. 15	Buteno	2,48	0,9576	113.320	649.900	6,83	32,8	2,2	-	-
Ej. 16	Buteno	0,72	0,9525	132.210	529.500	5,58	40,7	8,2	1,030	0,459
Ej.	Buteno	0,94	0,9538	128.910	581.900	6,11	37,5	8,2	-	0,093

17										
Ej. 18	Hexeno	0,99	0,9216	119.000	483.900	6,40	42,0	6,5	1,085	0,227
Ej. 19	Buteno	1,00	0,9180	116.055	443.400	5,55	37,3	5,8	1,174	0,391
C1	Buteno	0,94	0,9529	120.400	330.700	3,95	24,4	3,3	-	-
C2	Buteno	1,03	0,9545	118.600	329.400	4,26	23,6	2,9	-	-
C3	Buteno	0,41	0,9532	159.300	631.900	5,52	35,0	6,7	0,665	-
C4	Buteno	0,43	0,9537	154.100	636.400	5,96	35,8	6,4	-	-
C5	Buteno	1,05	0,9544	123.300	465.700	5,33	32,5	3,7	-	-
C6	Buteno	1,04	0,9538	127.000	524.700	5,62	33,4	3,6	-	-
C7	Buteno	0,91	0,9531	125.800	446.500	5,20	33,4	4,0	-	-
C8	Buteno	0,78	0,9535	133.000	545.600	5,71	34,4	4,5	-	-
C9	Buteno	1,03	0,9539	123.500	447.000	5,30	32,3	3,6	0,371	-
C10	Buteno	1,03	0,9290	118.100	417.800	5,50	37,8	4,0	-	-
C11	Buteno	1,04	0,9507	124.400	496.200	5,65	31,9	3,6	-	-
C12	Hexeno	1,00	0,9220	123.300	387.280	4,22	26,5	3,7	0,062	0,228
C13	Buteno	1,00	0,9180	125.000	371.660	3,97	24,5	3,7	0,086	0,395
C14	N/A (LDPE)	1,85	0,9202	76.700	304.400	4,58	53,7	6,1	0,706	0,833
C15	Ninguno	0,41	0,9498	157.140	510.900	4,69	23,0	7,2	0,157	-
C16	Octeno	0,98	0,9019	105.141	189.379	2,28	30,1	3,72	0,447	0,947
C17	Hexeno	1,00	0,9180	84.951	152.680	2,13	15,9	2,54	0,060	0,730

5 Como se muestra en la Tabla 5 anterior, se midió la distribución de pesos moleculares (MWD), la pendiente de endurecimiento por deformación (SSH) y la relación de flujo en fusión (MFR) para ejemplos seleccionados, a saber, los Ejemplos (de Referencia) 1, 9, 10, 14, 16, 18 y 19 y los ejemplos comparativos C3, C9 y C12-C15. Como se muestra, los Ejemplos 1, 9, 16, 18 y 19 tuvieron todos una MWD que varió de aproximadamente 5,03 a aproximadamente 6,4, un SSH mayor que 0,75, y una MFR mayor que o igual a $8,33 + (4,17 \times \text{MWD})$. En contraste, ninguno de los ejemplos comparativos C3, C9 y C12-C15 incluye las tres propiedades en combinación unas con otras. De hecho, se cree que los polietilenos que tienen la combinación única de MWD, SSH, MFR y distribución heterogénea de ramificación de cadena corta asociados con polímeros de Ziegler-Natta son únicos para los polietilenos catalizados por Ziegler-Natta de la invención.

10 Otra propiedad medida para ejemplos seleccionados, a saber, los Ejemplos 16-19 y los ejemplos comparativos C12, C13 y C16 fue el índice de heterogeneidad de comonomero (CHI). El CHI se determinó según el siguiente procedimiento. Los datos usados y mostrados en la Tabla 6 para el siguiente procedimiento de medida del CHI fueron los datos adquiridos para el Ej. 19. Por claridad y facilidad de descripción se omiten algunos datos de la Tabla 6. Sin embargo, el intervalo completo de datos experimentales para los datos mostrados en la Tabla 6 se muestra en el gráfico representado en la Figura 1, que muestra el cálculo del CHI a partir de los datos de CEF.

Tabla 6								
	Temp. (°C)	Respuesta		Área			Calculada	
		Medida	Puesta a cero	Trapezoid e	Acumulativa (Si)	Cum_Norm x 10	Comonómero	
	Ti		Hi		Si	nSi	Ci	
	34,855	0	0	0	0	0	0,112792905	
	34,902	-0,001	0	0	0	0	0,112701549	
	34,948	0,001	0	0,001	0,001	0	0,112612785	
	34,998	-0,001	0	0	0,001	0	0,112514719	
	35,048	-0,002	0	0	0,001	0	0,1124192	n=1
	35,1	0	0	0	0,001	0	0,112317822	
	35,148	0	0	0	0,001	0	0,112224333	
	35,197	-0,001	0	0	0,001	0	0,1121294	
	35,244	-0,003	0	0	0,001	0	0,112038638	
Datos omitidos por claridad								
	77,64	1,797	1,797	0,073	27,468	3,075	0,036890771	
	77,681	1,801	1,801	0,093	27,561	3,085	0,036824825	
	77,732	1,807	1,807	0,086	27,647	3,095	0,036741541	
hTi	77,779	1,816	1,816	0,104	27,751	3,106	0,0366649	ahC_i
	77,836	1,821	1,821	0,076	27,827	3,115	0,036572069	
Datos omitidos por claridad								
	85,257	2,481	2,481	0,152	44,306	4,959	0,024718997	
	85,318	2,481	2,481	0,124	44,431	4,973	0,024622744	
	85,368	2,48	2,48	0,095	44,525	4,984	0,024543881	
Tm	85,406	2,478	2,478	0,121	44,646	4,997	0,0244839	Cm
	85,455	2,478	2,478	0,127	44,773	5,011	0,024407127	
	85,506	2,48	2,48	0,119	44,892	5,025	0,024326748	
	85,554	2,479	2,479	0,123	45,015	5,039	0,024251338	
	85,604	2,476	2,476	0,119	45,134	5,052	0,024173364	
Datos omitidos por claridad								
	93,123	2,397	2,397	0,138	62,302	6,973	0,012529889	
	93,18	2,41	2,41	0,119	62,421	6,987	0,012442021	
	93,229	2,425	2,425	0,109	62,53	6,999	0,012366879	
ITi	93,274	2,441	2,441	0,089	62,619	7,009	0,0122987	alCi

	93,311	2,455	2,455	0,107	62,726	7,021	0,012242985	
	93,354	2,47	2,47	0,146	62,872	7,037	0,012176941	
	93,413	2,487	2,487	0,129	63,001	7,052	0,012087362	
	104,879	0,005	0,005	0	89,341	10	0	
	104,915	0,005	0,005	0	89,341	10	0	
	104,95	0,004	0,004	0	89,341	10	0	n=N
	105,002	0,003	0,003					
	Parámetros calculados							
	C 0,5 (IC_i)	0,01224		En este ejemplo, N = 1.441				
	CHI	0,391						
	C1,5 (hC_i)	0,03673						
	M50	34,973						
	Peso total	89.341						

Los datos de Fraccionamiento de Elución por Cristalización (CEF) se tabularon a partir de una temperatura de 35°C a 105°C como Temperatura (T) frente a la Altura de Respuesta (H). Los puntos de datos de respuesta menores que 0 se ajustaron a cero para los fines del cálculo. Los datos se recogieron a una frecuencia de un intervalo de temperatura de 0,5°C o menos (p.ej., un intervalo de 0,2°C). La curva acumulativa se calculó según las siguientes etapas: (1) $S_i = (T_{i+1} - T_i) \times (H_i + H_{i+1})/2 + \sum(S_1..S_{i-1})$, donde H es la respuesta (masa = dWf/dT), (2) $i = 1 \dots N-1$, (3) N = el número total de puntos que varían del punto más cercano a y mayor que $T = 35,0^\circ\text{C}$ al punto más cercano y menor que $T = 105,0^\circ\text{C}$ inclusive, y (4) S_i se normalizó según: $nS_i = 10 \times S_i/S_N$. La mediana de temperatura T_m fue el punto donde nS_i está más cerca de 5,0. El contenido de comonomero a T_m fue C_m y se calculó según las siguientes etapas: (1) $C_m = 1 - \exp(0,5533 - (207,0/(273,12 + T_m)))$, y (2) se calculó C_i para cada T_i medida: $C_i = 1 - \exp(0,5533 - (207,0/(273,12 + T_i)))$. La fracción de masa (M_{50}) dentro de la región $0,5 \times C_i$ a $1,5 \times C_i$ se calculó según las siguientes etapas: (1) $IC_i = 0,5 \times C_i$; (2) $hC_i = 1,5 \times C_i$; (3) los límites del intervalo usado se ajustaron determinando los valores de C_i calculados más cercanos a IC_i y hC_i : (a) $aIC_i = C_i$ más cercano a y mayor que IC_i ; y (b) $ahC_i = C_i$ más cercano a y menor que hC_i ; (4) Se identificaron los valores de T_i equivalentes a aIC_i y ahC_i : (a) $IT_i \equiv aIC_i$, y (b) $hT_i \equiv ahC_i$; (5) La fracción de masa en esta región se calculó como en la etapa 4 pero dentro del intervalo IT_i y hT_i inclusive (a) $M50 = \sum(T_{i+1} - T_i) \times (H_i + H_{i+1})/2$, donde i representa los puntos de datos en el intervalo IT_i a hT_{i-1} inclusive $CHI = M50/S_N$.

Los datos de CEF que comparan el Ej. 18 con C12 y el Ej. 19 con C13 se muestran en los gráficos representados en las Figuras 2 y 3, respectivamente.

Pendiente del endurecimiento por deformación

Se determinó la pendiente del endurecimiento por deformación (SSH), medida por un dispositivo de viscosidad extensional, para los Ejemplos 1, 9, 10, 14, 16, 18 y 19 y los ejemplos comparativos C3, C9 y C12-C15, cuyos valores se muestran en la Tabla 5. El análisis por dispositivo de viscosidad extensional (EVF) que compara los Ejemplos 18 y 19 con los ejemplos comparativos C3, C12, y C13 también se muestra gráficamente en la Figura 4. Como se muestra en la Figura 4, los Ejemplos 18 y 19, sorprendentemente e inesperadamente, tuvieron un aumento significativo en la velocidad de endurecimiento por deformación ($0,1 \text{ s}^{-1}$) a una temperatura de 150°C , medido según el ensayo por dispositivo de viscosidad extensional discutido y descrito anteriormente.

Resistencia en estado fundido

La resistencia en estado fundido para el Ejemplo 1 se comparó con los ejemplos comparativos C3 y C15, que tienen todos un índice de fusión (I_2) de aproximadamente $0,4 \text{ g}/10 \text{ min}$. La Figura 5 muestra la representación gráfica de la resistencia en estado fundido para los Ej. 1, C3 y C15. Como se muestra en la Figura 5, la resistencia en estado fundido del polietileno del Ej. 1, sorprendentemente e inesperadamente, supera por mucho a la resistencia en estado fundido de los ejemplos comparativos C3 y C15.

Experimentos de película soplada

5 Se formaron películas monocapa a partir de los polietilenos de los Ejemplos 18 y 19 y los ejemplos comparativos C12 y C13 por medio de un procedimiento de película soplada. Dependiendo del ejemplo particular, se mezcló una resina LDPE (LDPE 501i, fabricada por The Dow Chemical Company) con los ejemplos en diversas cantidades que variaron de nada o cero hasta aproximadamente 30% en peso, en base al peso combinado del polietileno de los Ej. 18, 19, C12 o C13 y la resina LDPE 501i. La resina LDPE 501i tenía un índice de fusión (I_2) de 1,9 MI, y se adquirió en Dow Chemical. Las películas sopladas tuvieron un espesor nominal de 25 μm o 12,5 μm . Las resinas comparativas disponibles en el mercado (C12 y C13) se eligieron porque esas resinas tienen una concordancia muy estrecha con los polietilenos de la invención en términos de índice de fusión y densidad. Más particularmente, los polietilenos del Ej. 18 y el ejemplo comparativo C12 eran ambos copolímeros de etileno/hexeno de índice de fusión 1,0 y densidad 0,922 g/cm^3 ; y los polietilenos del Ej. 19 y el ejemplo comparativo C13 eran ambos copolímeros de etileno/buteno que tenían un índice de fusión 1,0 y densidad 0,918 g/cm^3 . Por tanto, se comparó el Ej. 18 con C12 y se comparó el Ej. 19 con C13.

10 Los componentes de mezcla, es decir, el LDPE y el polietileno de la invención (Ej. 18 o 19) o el LDPE y el polietileno comparativo (C13 o C14) se pesaron y mezclaron por volteo en un mezclador de tambor rotatorio. Las películas se soplaron en un aparato de película soplada Colin capaz de hacer una co-extrusión de tres capas que requirió la operación de los tres extrusores. Por tanto, si bien se formó una película monocapa, se usaron los tres extrusores y se alimentaron con la misma resina o mezcla de resinas.

20 El aparato de película soplada Colin incluía tres extrusores, es decir, Extrusor A, B y C. Cada uno de los extrusores A y C tenían un diámetro de cañón de 25 mm y un husillo de avance de vuelo simple de L/D 25:1. El extrusor B tenía un diámetro de cañón de 30 mm y un husillo de avance de vuelo simple de L/D 25:1. La resina combinada de los tres extrusores se alimentó a una boquilla anular que tenía un diámetro de boquilla de 60 mm, un espacio de boquilla de 2 mm, y una velocidad de extracción máxima de aproximadamente 30 m/min. La relación de soplado (BUR) fue aproximadamente 2,5:1. La BUR es igual a la relación del Diámetro de Burbuja al Diámetro de Boquilla. Las películas se produjeron al espesor de 25 μm o 12,5 μm ajustando la velocidad de extracción. Cada extrusor A, B y C se operó a 50% de la velocidad de extracción máxima para permitir adaptar las variaciones en la carga del motor y la presión sin requerir un cambio en la velocidad del husillo. La estabilidad de burbuja se estudió midiendo el caudal de aire mínimo al que sería estable la burbuja durante 5 segundos cuando se soplaran las muestras de película de 12,5 μm de espesor. Los experimentos realizados, los datos del extrusor y los datos de burbuja se muestran en la Tabla 7 a

30 continuación.

Tabla 7: Experimento de película soplada																	
LDPE 501i (% peso)	Datos de extrusor															Burbuja de película	
	Temp. de fusión (°C) en cada extrusor			Corriente del motor (Amp) en cada extrusor			Presión de extrusor (MPa) (psi)			Producción de resina por extrusor (kg/h) (lb/h)			Altura de la línea de escarcha (cm)	Achatamiento (cm)			
	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C					
C12																	
0	185	185	181	3,0	3,1	4,6	1,2 174	1,2 172	1,4 209	0,9 1,9	0,9 1,9	1,1 2,5	-	-			
5	186	185	181	2,9	3,0	4,4	1,2 171	0,5 70	1,4 204	0,9 1,9	0,9 1,9	1,1 2,5	4,0	23,0			
10	185	186	181	2,8	2,9	4,3	1,2 170	1,2 168	1,4 203	0,9 1,9	0,9 1,9	1,1 2,5	4,0	23,1			
15	185	186	181	2,6	2,8	4,1	1,1 163	1,1 165	1,3 196	0,9 1,9	0,9 1,9	1,1 2,4	4,0	23,3			
30	184	183	183	2,5	2,5	3,8	1,2 175	1,1 155	1,3 185	0,9 1,9	0,8 1,8	1,1 2,4	3,5	23,0			
Ej. 18																	
0	205	184	184	2,5	2,5	3,7	0,9 137	0,9 136	1,1 161	0,9 2,0	0,9 1,9	1,1 2,5	-	-			
5	-	184	184	2,5	2,4	3,5	0,9 136	0,9 136	1,1 159	0,9 2,0	0,9 1,9	1,1 2,5	-	-			
10	-	183	183	2,4	2,3	3,5	0,9 134	0,9 133	1,1 157	0,9 1,9	0,9 1,9	1,1 2,4	-	-			
15	184	184	184	2,3	2,3	3,3	0,9 129	0,9 131	1,1 154	0,9 2,0	0,9 1,9	1,1 2,5	4,0	23,5			
30	183	184	184	2,2	2,2	3,1	0,8 123	0,8 123	1,0 144	0,9 1,9	0,9 1,9	1,1 2,4	3,0	23,5			

C13																						
0	186	186	186	186	3,6	3,7	5,2	1,3	1,3	189	226	0,9 2,0	0,9 2,1	1,2 2,6	-	-	-	-	-	-	-	-
5	186	185	185	185	3,5	3,6	5,0	1,3	1,3	186	220	0,9 2,0	0,9 2,0	1,1 2,5	4,5	23,5						23,5
10	185	186	186	186	3,3	3,5	4,7	1,2	1,2	180	214	0,9 2,0	0,9 2,0	1,1 2,5	4,5	23,5						23,5
15	186	185	185	185	3,1	3,3	4,5	1,2	1,2	177	210	0,9 1,9	0,9 2,0	1,1 2,5	4,5	23,5						23,5
30	185	184	184	184	3,0	2,9	3,9	1,2	1,2	157	188	0,9 1,9	0,9 1,9	1,0 2,3	4,0	23,3						23,3
Ej. 19																						
0	184	186	186	186	2,8	2,8	4,1	1,0	1,0	146	174	0,9 2,0	0,9 2,0	1,1 2,5	-	-	-	-	-	-	-	-
5	183	185	185	185	2,7	2,8	4,0	1,0	1,0	144	169	0,9 2,0	0,9 2,0	1,1 2,5	-	-	-	-	-	-	-	23,4
10	183	184	184	184	2,6	2,7	3,8	1,0	1,0	143	167	0,9 2,0	0,9 2,0	1,1 2,5	4,0	23,4						23,4
15	183	183	183	183	2,7	2,8	3,7	1,0	1,0	142	167	0,9 2,0	0,9 1,9	1,1 2,5	4,0	23,5						23,5
30	184	184	184	184	2,6	2,5	3,4	0,9	0,9	137	156	0,9 2,0	0,9 1,9	1,1 2,4	3,5	23,5						23,5

Las expresiones "procesabilidad de un polímero" y "procesabilidad polimérica" se usan de manera intercambiable y hacen referencia a la capacidad de maximizar la velocidad de producción. Por tanto, un polímero altamente procesables es capaz de ser convertido a una velocidad más alta que un polímero con menos procesabilidad. La procesabilidad de extrusión puede estar limitada, por ejemplo, por el límite del motor impulsor (medido como consumo de energía en Amp) y la presión acumulada dentro del extrusor en diversas ubicaciones, incluyendo en la entrada a la boquilla. En procedimientos de película soplada, la velocidad de producción máxima también puede estar limitada por la estabilidad de la burbuja. Los expertos en la técnica entenderán que hay muchas formas de inestabilidad de la burbuja, cualquiera de las cuales puede limitar la velocidad de producción máxima incluso si el sistema extrusor es capaz de tener una producción más alta con el polímero o mezcla polimérica particular implicados. Al demostrar las ventajas de los polietilenos de la invención, se midió el flujo de aire del anillo de aire mínimo requerido para mantener una burbuja estable durante al menos cinco segundos a la velocidad de extracción que proporciona una película de 12,5 µm (0,5 mil). Un flujo de aire mínimo más bajo es indicativo de una burbuja más estable. Los polietilenos de la invención tuvieron una procesabilidad mejorada sobre los polietilenos comparativos, algunos de los cuales se muestran en la Tabla 8.

Tabla 8: Experimento de película soplada			
	Datos de extrusor		Estabilidad de burbuja
Composición de mezcla - LDPE 501i (% en peso)	Carga del motor (Amps)	Presión (MPa) (psi)	Flujo de aire mín. para burbuja estable a 12,5 µm (% del flujo máx.)
C12			
0	10,7	1,4 (209)	43
5	10,3	1,4 (204)	42
10	10,0	1,4 (203)	41
15	9,5	1,3 (196)	41
30	8,8	1,3 (185)	39
Ej. 18			
0	8,7	1,1 (161)	41
5	8,4	1,1 (159)	40
10	8,2	1,1 (157)	39
15	7,9	1,1 (154)	41
30	7,5	1,0 (144)	38
C13			
0	12,5	1,6 (226)	43
5	12,1	1,5 (220)	44
10	11,5	1,5 (214)	44
15	10,9	1,4 (210)	43
30	9,8	1,3 (188)	41
Ej. 19			
0	9,7	1,2 (174)	42
5	9,5	1,2 (169)	42
10	9,1	1,1 (167)	42
15	9,2	1,1 (167)	42
30	8,5	1,1 (156)	41

5 Para todos los polímeros que incluyeron la adición del LDPE 501i se esperó una carga de motor reducida con respecto al polietileno puro. Ambos de los Ejemplos 18 y 19 tuvieron una carga de motor más baja que los ejemplos comparativos C12 y C13, respectivamente, a todos los niveles de LDPE 501i añadido cuando se compararon composiciones de mezcla iguales. Sorprendente e inesperadamente, los polietilenos puros de los Ejemplos 18 y 19, es decir, no se añadió LDPE, también exhibieron menos carga de motor que los ejemplos comparativos mezclados con cualquier nivel de LDPE 501i, hasta e incluyendo 30% en peso de LDPE 501i, a pesar del LDPE 501i que tiene un índice de fusión de 1,85 g/10 min.

10 Ambos de los Ejemplos 18 y 19 exhibieron una presión de extrusor sustancialmente más baja que los ejemplos comparativos ejemplos C12 y C13, respectivamente, a todos los niveles de LDPE 501i añadido cuando se compararon con composiciones de mezcla iguales. Sorprendente e inesperadamente, los polietilenos puros de los Ejemplos 18 y 19, es decir, no se añadió LDPE, también exhibieron una presión de extrusor sustancialmente más baja que los ejemplos comparativos mezclados con cualquier nivel de LDPE 501i, hasta e incluyendo 30% en peso de LDPE 501i, a pesar del LDPE 501i que tiene un índice de fusión de 1,85 g/10 min.

15 Ambos de los Ejemplos 18 y 19 exhibieron una estabilidad de burbuja mayor que o similar a la de los ejemplos comparativos C12 y C13 respectivamente a todos los niveles de LDPE 501i añadido cuando se compararon con composiciones de mezcla iguales. Sorprendente e inesperadamente, los polietilenos puros de los Ejemplos 18 y 19, es decir, no se añadió LDPE, exhibieron una estabilidad de burbuja mejorada en comparación con las resinas comparativas mezcladas con hasta 15% de LDPE 501i.

20 Tomados individualmente y juntos, estos resultados demuestran que los polietilenos de la invención de los Ejemplos 18 y 19 tienen una procesabilidad sustancialmente superior en comparación con resinas de Ziegler-Natta convencionales, y permiten al convertidor mantener o aumentar la producción sin el coste añadido de obtener y manejar el LDPE usado habitualmente para mejorar la procesabilidad del LLDPE de Ziegler-Natta convencional. Aunque se demuestra aquí para producción de película soplada, se espera que estos beneficios se aplicarán igualmente a cualquier procedimiento de conversión que implique la extrusión de un polímero, que incluyen, pero no se limitan a, procedimientos de colado, p.ej., película colada y revestimiento por extrusión, moldeo por inyección, moldeo por soplado y extrusión de láminas. En particular, la posibilidad de eliminar o reducir el uso de LDPE y mantener o aumentar sin embargo la procesabilidad es sumamente ventajosa, ya que se sabe bien en la técnica que el LDPE añadido a LLDPE de Ziegler-Natta reduce generalmente las propiedades físicas en comparación con la resina de Ziegler-Natta pura. Para compensar esto, los convertidores aumentarán a menudo el calibre de la película, reduciendo así los beneficios de la velocidad de producción aumentada obtenidos mediante la adición de LDPE.

30 Se muestran propiedades de tracción de los Ejemplos 18 y 19 y los ejemplos comparativos C12 y C13 y mezclas con LDPE 501i en la Tabla 9 a continuación. Las propiedades de tracción medidas fueron desgarro de Elmendorf en la dirección de la máquina (MD) y la dirección transversal (CD) con respecto a la dirección de extracción de la película, y punción. Estas propiedades se midieron tanto para ambas películas de 25 µm y 12,5 µm.

Tabla 9: Propiedades físicas de las películas ensayadas

Composición de mezcla - LDPE 501i (% en peso)	Calibre de película: 25 µm			Calibre de película: 12.5 µm		
	Punción	Desgarro de Elmendorf		Punción	Desgarro de Elmendorf	
		Fuerza (m·kg/m ³) (ft·lb/in ³)	CD (g)		MD (g)	Fuerza (m·kg/m ³) (ft·lb/in ³)
C12						
0	1,8 x 10 ⁶ (218)	541	406	1,8 x 10 ⁶ (209)	277	582
5	1,4 x 10 ⁶ (171)	533	344	1,5 x 10 ⁶ (177)	301	674
10	1,4 x 10 ⁶ (172)	567	270	1,5 x 10 ⁶ (179)	300	672
15	1,2 x 10 ⁶ (148)	578	210	1,2 x 10 ⁶ (137)	311	726
30	1,1 x 10 ⁶ (128)	585	161	0,9 x 10 ⁶ (111)	309	684
Ej. 18						
0	1,3 x 10 ⁶ (160)	467	106	1,2 x 10 ⁶ (145)	364	823
5	1,3 x 10 ⁶ (150)	518	108	1,2 x 10 ⁶ (138)	346	769

10	1,0 x 10 ⁶ (120)	556	66	1,1 x 10 ⁶ (127)	401	913
15	1,0 x 10 ⁶ (122)	516	106	0,9 x 10 ⁶ (113)	424	1025
30	0,9 x 10 ⁶ (104)	561	100	0,8 x 10 ⁶ (97)	379	975
C13						
0	1,8 x 10 ⁶ (216)	305	155	1,8 x 10 ⁶ (215)	253	559
5	1,6 x 10 ⁶ (188)	325	147	1,4 x 10 ⁶ (168)	229	491
10	1,5 x 10 ⁶ (175)	369	103	1,3 x 10 ⁶ (154)	258	568
15	1,3 x 10 ⁶ (155)	380	90	1,1 x 10 ⁶ (131)	266	585
30	0,9 x 10 ⁶ (108)	372	51	0,9 x 10 ⁶ (106)	212	468
Ej. 19						
0	1,1 x 10 ⁶ (134)	338	97	1,0 x 10 ⁶ (121)	244	537
5	1,0 x 10 ⁶ (121)	366	76	0,9 x 10 ⁶ (112)	249	567
10	0,8 x 10 ⁶ (101)	390	58	0,9 x 10 ⁶ (105)	275	607
15	0,8 x 10 ⁶ (92)	362	54	0,8 x 10 ⁶ (101)	277	647
30	0,7 x 10 ⁶ (86)	428		0,7 x 10 ⁶ (79)	292	675

5 La punción se reporta como fuerza de punción (metro kilogramo por metro cúbico y pie libra por pulgada cúbica o ft-lb/in³). En todos los ejemplos, la punción de las películas de polietileno puro de los Ejemplos 18 y 19, es decir, no se añadió LDPE 501i, fue menor que las resinas comparativas puras, pero la punción de las resinas de la invención puras supera a las de las mezclas de las resinas comparativas que contienen aproximadamente 20% o más de LDPE 501i.

10 Algunas observaciones entre la punción de las películas de copolímero de etileno/hexeno del Ej. 18 y C12 fueron como sigue. La película de polietileno puro de 25 µm del Ej.18 tuvo una punción superior a la película comparativa de C12 de 25 µm de espesor que contenía 15% en peso de LDPE 501i. La película del Ej. 18, con 5% en peso de LDPE tuvo la misma punción que la película de C12 que contenía 15% de LDPE. La película de polietileno puro de 12,5 µm del Ej.18 tuvo una punción superior a la resina comparativa C12 que contenía 15% en peso de LDPE 501i. La película del Ej. 18, con 5% en peso de LDPE, tenía la misma punción que C12, que contenía 15% en peso de LDPE. Para conseguir una carga de motor equivalente a la película de polietileno puro del Ej. 18, se requirió una carga de 30% en peso de LDPE 501i en el ejemplo comparativo C12. Se requeriría una cantidad incluso mayor de LDPE 501i para alcanzar una presión de extrusor equivalente. Por consiguiente, mediante el uso del polietileno de la invención del Ej. 18 fue posible conseguir un rendimiento de punción mejorado, a la vez de disfrutar de los beneficios de una procesabilidad aumentada.

20 Algunas observaciones entre la punción de las películas del copolímero de etileno/buteno del Ej. 19 y C13 fueron como sigue. La película de polietileno puro de 25 µm del Ej. 19 tuvo una punción superior a la resina comparativa C13 que contenía 30% en peso de LDPE 501i, y por medio de interpolación, una punción similar a una mezcla de 22% en peso. La película del Ej. 19 que contenía 5% en peso de LDPE tuvo una punción superior en comparación con la película de C13, que contenía 30% en peso de LDPE. La película de polietileno puro de 12,5 µm del Ej. 19 tuvo una punción superior a la película del ejemplo comparativo C13, que contenía 30% en peso de LDPE 501i. La película del Ej. 19, que contenía 10% en peso de LDPE, tuvo la misma punción que la película de C13, que contenía 30% en peso de LDPE. Para conseguir una carga de motor equivalente a la película de polietileno puro del Ej. 19, se requirió una carga de 30% en peso de LDPE 501i en el ejemplo comparativo C13. Se requeriría una cantidad incluso mayor de LDPE 501i para conseguir una presión de extrusor equivalente. Por consiguiente, mediante el uso del polietileno de la invención del Ej. 19 fue posible conseguir un rendimiento de punción mejorado a la vez de disfrutar de los beneficios de una procesabilidad aumentada.

35 El efecto de la adición del LDPE 501i a las propiedades de desgarro fue muy dependiente del calibre de la película producida en las condiciones de los experimentos. A 25 µm, el desgarro en dirección transversal o desgarro CD (denominado también desgarro de dirección transversal o TD) aumentó con una carga de LDPE creciente, mientras que el desgarro en la dirección de la máquina o MD disminuyó. En contraste, a 12,5 µm, ambos desgarros CD y MD aumentaron con la adición de LDPE hasta un aproximadamente 15% en peso. A niveles más altos los valores del

desgarro CD y MD tendieron a disminuir ligeramente. Se encontró que los polietilenos de la invención de los Ejemplos 18 y 19 son particularmente adecuados para aplicaciones de película de calibre fino que requieren un buen rendimiento de desgarro.

5 Algunas observaciones entre las propiedades de desgarro de las películas de copolímeros de etileno/hexeno (Ej. 18 frente a C12) fueron como sigue. El desgarro CD para las películas de 25 μm del Ej. 18 y C12 fue sustancialmente el mismo a todas las cargas de LDPE, incluyendo carga cero. Tanto con el Ej. 18 como C12, el desgarro CD tendió a aumentar con una carga de LDPE aumentada. El desgarro MD para la película de 25 μm del Ej. 18 se redujo sustancialmente en comparación con el polietileno comparativo puro de C12. El desgarro MD del Ej. 18 no fue afectado esencialmente por el nivel de carga de LDPE, manteniendo un valor de aproximadamente 100 g, mientras que el desgarro de C12 cayó de aproximadamente 400 g con LDPE cero a aproximadamente 160 g con 30% en peso de LDPE. El desgarro CD de la película de 12,5 μm del Ej. 18 y todas las mezclas del Ej. 18 que contenían LDPE 501i superaron el desgarro CD de las películas comparativas de C13. El desgarro CD tendió a aumentar con una composición de LDPE creciente. El desgarro CD del Ej. 18 alcanzó un máximo a una carga de LDPE de 15% en peso, con un valor de aproximadamente 425 g, y el desgarro máximo alcanzado con las películas de C13 también fue a una carga de 15% en peso de LDPE, con un valor de aproximadamente 310 g. El desgarro MD para todas las películas de 12,5 μm del Ej. 18 superó al desgarro MD de las películas comparativas de C13. Tanto para el Ej. 18 como C12, el desgarro MD tendió a aumentar con una carga de LDPE creciente. El desgarro MD del Ej. 18 alcanzó un máximo a una carga de LDPE de 15% en peso, con un valor de aproximadamente 1.025 g, y el desgarro MD de C13 también alcanzó un máximo a 15% en peso de LDPE, con un valor de aproximadamente 725 g. El copolímero de polietileno/hexeno de la invención del Ej. 19 fue particularmente ventajoso cuando se formó en película de calibre fino (12,5 μm) por el procedimiento de película soplada. De hecho, no sólo mejoraron sustancialmente las propiedades de desgarro CD y MD del polietileno puro del Ej. 18 en comparación con C12 a cualquier carga de LDPE 501i, el copolímero de polietileno de la invención del Ej. 18, en ausencia de LDPE proporcionó una procesabilidad superior. El copolímero de polietileno puro del Ej. 18, es decir, no se añadió LDPE, fue menos ventajoso al calibre más grueso (25 μm); sin embargo, en situaciones donde un convertidor use una carga alta de LDPE (p.ej., 15% en peso o más) entonces el copolímero de polietileno puro del Ej. 18 proporcionaría propiedades de desgarro CD y MD similares con procesabilidad superior.

30 Algunas observaciones entre las propiedades de desgarro de las películas de copolímero de etileno/buteno (Ej. 19 frente a C13) fueron como sigue. El desgarro CD de las películas de 25 μm del copolímero de polietileno de la invención, Ej. 19, y el copolímero comparativo C13 fue sustancialmente el mismo a todas las cargas de LDPE, incluyendo carga cero. Tanto con el Ej. 19 como C13, el desgarro CD tendió a aumentar con una carga de LDPE aumentada. El desgarro MD para las películas de 25 μm para el copolímero de polietileno puro del Ej. 19 fue aproximadamente 100 g, que fue más bajo que la resina comparativa pura C13 (aproximadamente 155 g). El desgarro MD tanto para las películas del Ej. 19 como de C13 se redujo de un modo aproximadamente lineal cuando se añadió el LDPE. El desgarro MD de la película del Ej. 19 pura fue aproximadamente el mismo que el de la película de C13 que contenía 10% en peso de LDPE y fue superior a las películas de C13 que contenían niveles más altos de LDPE 501i.

40 El desgarro CD para las películas de 12,5 μm para todos los copolímeros de polietileno del Ej. 19 fue sustancialmente el mismo que el de las películas de C13 comparativas hasta aproximadamente 15% en peso de LDPE 501i. A una carga de 30% en peso de LDPE el desgarro CD de la película del Ej. 19 fue aproximadamente 290 g, mientras que el desgarro CD de la película de C13 correspondiente fue aproximadamente 210 g. Tanto para el Ej. 19 como C13, el desgarro CD tendió a aumentar con una carga de LDPE creciente. El desgarro CD del Ej. 19 alcanzó un máximo a una carga de 30% en peso de LDPE, con un valor de aproximadamente 290 g, mientras que el desgarro CD de la película de C13 alcanzó un máximo a una carga de 15% en peso de LDPE, con un valor de aproximadamente 265 g.

45 El desgarro MD de las películas del Ej. 19 y las películas de C13 fue aproximadamente igual, a aproximadamente 540 g y 560 g respectivamente. El desgarro MD de las películas del Ej. 19 películas aumentó de un modo aproximadamente lineal, alcanzando un valor de aproximadamente 675 g a una carga de 30% en peso de LDPE 501i. El desgarro MD de las películas de C13 no fue afectado sustancialmente por la adición de LDPE 501i hasta aproximadamente 15% en peso de LDPE. A una carga de 30% en peso de LDPE, sin embargo, las películas de C13 mostraron una disminución sustancial en el desgarro MD.

55 Las películas del copolímero de polietileno del Ej. 19 de la invención fueron particularmente ventajosas cuando se formaron en películas de calibre fino (12,5 μm , por ejemplo) por el procedimiento de película soplada. Las propiedades de desgarro CD y MD de las películas de polietileno puro del Ej. 19 fueron generalmente similares a las películas de polietileno comparativas de C13 a cualquier carga de LDPE 501i, mientras que el copolímero de polietileno de la invención del Ej. 19, en ausencia de carga de LDPE, proporcionó una procesabilidad superior. El copolímero de polietileno de la invención del Ej. 19 también fue ventajoso para la producción de películas de calibre más grueso (25 μm , por ejemplo), especialmente cuando se compara con el copolímero de polietileno comparativo de C13 a una carga mayor que aproximadamente 10% en peso de LDPE. En situaciones donde un convertidor usa actualmente una carga alta de LDPE (p.ej., 10% en peso o más), entonces el copolímero de polietileno puro del Ej. 19 proporcionaría propiedades de desgarro CD y MD similares con procesabilidad superior.

También se midió la óptica (transparencia y turbidez) para las películas de 25 μm de los Ejemplos 18 y 19 y los

ejemplos comparativos C12 y C13. Los valores de transparencia y turbidez se muestran en la Tabla 10 a continuación.

Tabla 10: Óptica de las películas de 1 mil ensayadas		
	Ensayo de la óptica: B1470 ASTM lab	
Composición de mezcla - LDPE501i (% en peso)	Calibre de la película: 25 µm	
	Transparencia (%)	Turbidez (%)
C12		
0	87,5	12,4
5	89,4	10,2
10	90,6	8,7
15	92,3	7,1
30	94,0	5,5
Ej. 18		
0	95,9	6,0
5	95,2	6,7
10	95,5	6,0
15	95,4	5,7
30	94,7	5,4
C13		
0	99,5	4,9
5	99,5	3,7
10	99,3	3,0
15	99,4	2,6
30	98,1	2,5
Ej. 19		
0	98,2	5,2
5	97,4	5,0
10	97,7	4,6
15	97,4	4,5
30	96,2	5,0

Los valores de transparencia mostrados en la Tabla 10 se reportan como porcentaje de luz incidente. Los valores de transparencia y turbidez se midieron según ASTM D1746 y D1003, respectivamente. La transparencia de todas las películas del copolímero de polietileno de la invención del Ej. 18 superó a la transparencia de todas las películas de C12 comparativas correspondientes. La transparencia de las películas de C12 aumentó de 87,5% a 94,0% según aumentó la carga de LDPE de cero a 30%. La transparencia de las películas del Ej. 18 permaneció sustancialmente sin cambios según se aumentó la carga de LDPE, con un valor cercano a 95,5% en todos los casos.

La transparencia tanto para las películas del copolímero de etileno/buteno de la invención y comparativa del Ej. 19 y C13 no cambiaron sustancialmente a todas las cargas de LDPE 501i. La transparencia del copolímero de polietileno

puro del Ej. 19 fue aproximadamente 98,2% y la del copolímero puro de C13 fue aproximadamente 99,5%.

5 La turbidez de todas las películas del copolímero de polietileno de la invención del Ej. 18 fue menor que la turbidez de las películas comparativas correspondientes de C12. La turbidez de las películas de C13 comparativas disminuyó de 12,4% a 5,5% según aumento la carga de LDPE de cero a 30% en peso. La turbidez del copolímero de polietileno de la invención del Ej. 18 no cambió sustancialmente por la adición de LDPE, con un valor de aproximadamente 6% para el Ej. 18 puro y aproximadamente 5,4% para la carga de 30% en peso de LDPE.

La turbidez para las películas del Ej. 19 permaneció sustancialmente sin cambios a todas las cargas de LDPE 501i, con un valor cercano a aproximadamente 5%. La turbidez para las películas de C13 disminuyó con una carga aumentada de LDPE 501i de 4,9% a 2,5%.

10 La óptica del copolímero de etileno/hexeno de la invención del Ej. 18 fue superior a la óptica del copolímero de etileno/hexeno comparativo de C13, y en particular fue superior a la óptica del copolímero comparativo que contiene hasta 30% en peso de LDPE 501i. Esto, además de la procesabilidad superior de las resinas de la invención, indica que el copolímero de la invención del Ej. 18 sería ventajoso en situaciones donde se requiere una buena óptica.

15 Todos los valores numéricos son "alrededor de" o "aproximadamente" el valor indicado, y se tiene en cuenta el error experimental y las variaciones que esperaría una persona que tenga experiencia habitual en la técnica.

20 Se han definido anteriormente diversos términos. Hasta el punto en que un término usado en una reivindicación no esté definido anteriormente, debe darse la definición más amplia que las personas en la técnica pertinente hayan dado a ese término, como se refleje en al menos una publicación impresa o patente expedida. Además, todas las patentes, procedimientos de ensayo y otros documentos citados en esta solicitud se incorporan totalmente por referencia hasta el punto en que tal descripción no sea inconsistente con esta solicitud y para todas las jurisdicciones en las que esté permitida tal incorporación.

Aunque lo que precede está dirigido a realizaciones de la presente invención, pueden concebirse otras y adicionales realizaciones de la invención sin apartarse del alcance básico de la misma, y el alcance de la misma está determinado por las reivindicaciones que siguen.

25

REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar un catalizador de polimerización de olefinas, que consiste en:
 5 combinar uno o más soportes con uno o más compuestos que contienen magnesio en condiciones de reacción para formar un primer producto reaccionado, en donde el soporte es o incluye alúmina, sílice, o una combinación de las mismas;
- combinar uno o más compuestos de cloración seleccionados del grupo que consiste en uno o más silanos sustituidos con cloro que comprenden dimetildiclorosilano, clorotrimetilsilano, metiltriclorosilano, dietildiclorosilano, cloruro de t-butildimetilsililo, n-butiltriclorosilano, y una combinación de los mismos con el primer producto reaccionado en condiciones de reacción para formar un segundo producto reaccionado; y
- 10 combinar uno o más compuestos que contienen titanio seleccionados del grupo que consiste en uno o más alcóxidos de titanio, uno o más haluros de titanio, y una combinación de los mismos con el segundo producto reaccionado en condiciones de reacción para formar un catalizador,
 en donde el catalizador está esencialmente exento de compuestos donadores.
2. El método de la reivindicación 1, en donde el compuesto que contiene titanio es un haluro de titanio.
- 15 3. El método de la reivindicación 1, en donde el uno o más compuestos que contienen magnesio tiene la fórmula: $R^1\text{-Mg-R}^2$, en donde R^1 y R^2 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en grupos hidrocarbilo y átomos de halógeno.
4. El método de la reivindicación 1, en donde el uno o más alcóxidos de titanio comprende titanato de tetraisopropilo, etóxido de titanio (IV), n-butóxido de titanio (IV), t-butóxido de titanio (IV), tetraquis(dimetilamino)titanio (V), o cualquier
 20 combinación de los mismos.
5. El método de la reivindicación 1, en donde el uno o más haluros de titanio comprende cloruro de titanio (IV), bromuro de titanio (IV), fluoruro de titanio (IV), yoduro de titanio (IV), o cualquier combinación de los mismos.
6. El método de la reivindicación 1, en donde el catalizador está esencialmente exento de compuestos donadores seleccionados del grupo que consiste en alcoholes, tioles, aminas, fosfinas, éteres, cetonas y ésteres.
- 25 7. Un método para preparar un polietileno, que comprende:
 combinar etileno con el catalizador de una cualquiera de las reivindicaciones 1-6 en un reactor de polimerización en condiciones suficientes para producir un polietileno.
8. Un polietileno preparado por el método de la reivindicación 7, teniendo el polietileno:
 una distribución de pesos moleculares (MWD) de 4,5 a 6,8;
- 30 una pendiente de endurecimiento por deformación mayor que aproximadamente 0,75, medida por un dispositivo de viscosidad extensional (EVF);
 una relación de flujo en fusión (I_{21}/I_2) que varía de 30 a 45, y
 una relación de flujo en fusión (I_{21}/I_2) mayor que o igual a $8,33 + (4,17 \times \text{MWD})$.
9. El polietileno de la reivindicación 8, en donde el polietileno tiene una ramificación de cadena larga (LCB) mayor que 0,01 por 1.000 átomos de carbono y menor que 0,05 por 1.000 átomos de carbono.
- 35 10. El polietileno de la reivindicación 9, en donde la ramificación de cadena larga está compuesta de más que 6 átomos de carbono.
11. El polietileno de una cualquiera de las reivindicaciones 8-10, en donde el polietileno tiene un índice de homogeneidad de comonomero (CHI) menor que aproximadamente 0,5.
- 40 12. El polietileno de una cualquiera de las reivindicaciones 8-10, en donde el polietileno tiene una distribución heterogénea de ramificación de cadena corta (SCB).
13. El polietileno de una cualquiera de las reivindicaciones 8-10, en donde el polietileno tiene un índice de fusión (I_2) que varía de 0,05 g/10 min a 100 g/10 min, medido según ASTM D-1238-E (a 190°C, 2,16 kg de peso).
- 45 14. El polietileno de una cualquiera de las reivindicaciones 8-10, en donde el polietileno tiene un índice de flujo (I_{21}) mayor que aproximadamente 10 g/10 min, medido según ASTM D-1238-F (a 190°C, 21,6 kg de peso), y en donde el polietileno tiene un índice de flujo (I_2) menor que aproximadamente 100 g/10 min, medido según ASTM D-1238-E (a 190°C, 2,16 kg de peso).

- 5
- 15.** El polietileno de una cualquiera de las reivindicaciones 8-10, en donde el polietileno tiene una densidad mayor que o igual a $0,945 \text{ g/cm}^3$ y una resistencia en estado fundido mayor que o igual a $a \times (3,7463 \times \exp(-1,485 \times \log(MI)))$, en donde a es igual a 1,9.
- 16.** El polietileno de una cualquiera de las reivindicaciones 8-10, en donde el polietileno tiene una densidad menor que o igual a $0,945 \text{ g/cm}^3$ y una resistencia en estado fundido mayor que o igual a $a \times (3,7463 \times \exp(-1,485 \times \log(MI)))$, en donde a es igual a 1,2.
- 17.** El polietileno de una cualquiera de las reivindicaciones 8-10, en donde el polietileno tiene una densidad menor que o igual a $0,945 \text{ g/cm}^3$ y una resistencia en estado fundido mayor que o igual a $a \times (3,7463 \times \exp(-1,485 \times \log(MI)))$, en donde a es igual a 1,9.

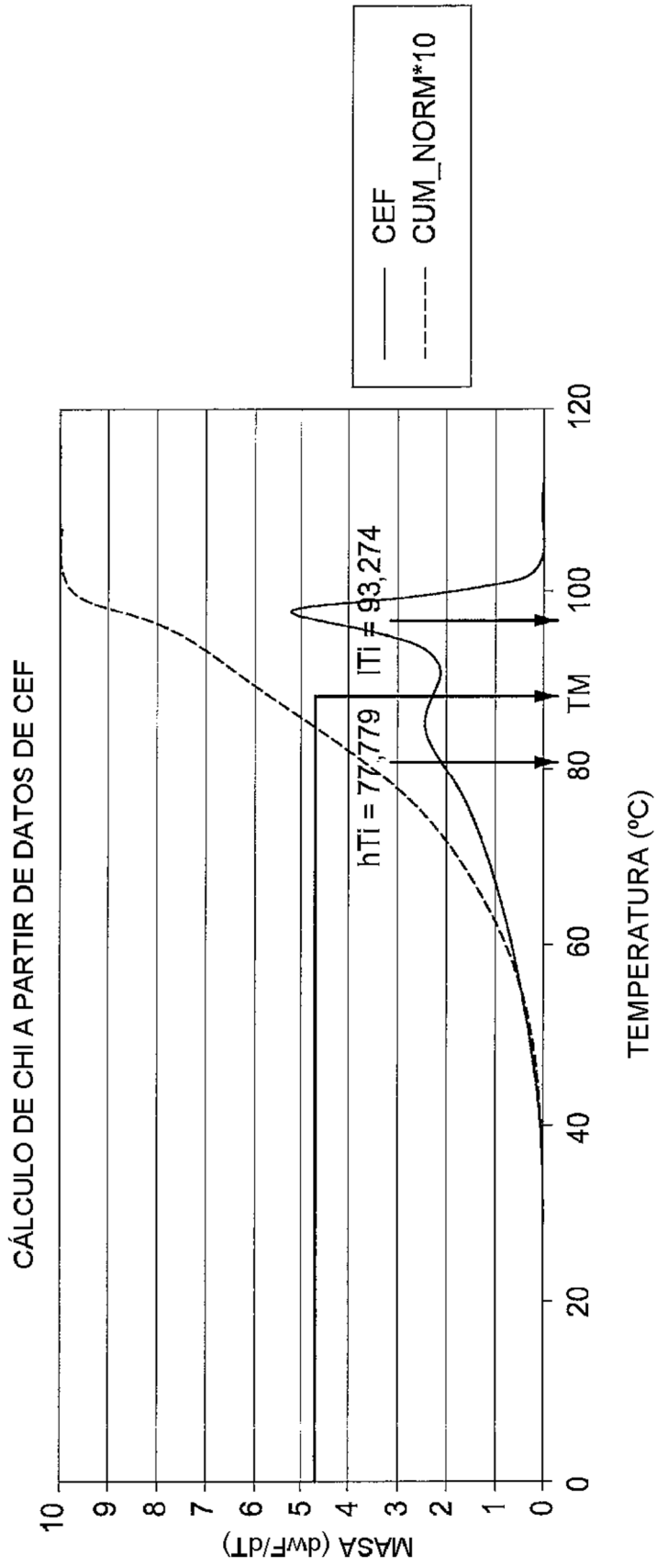


FIG. 1

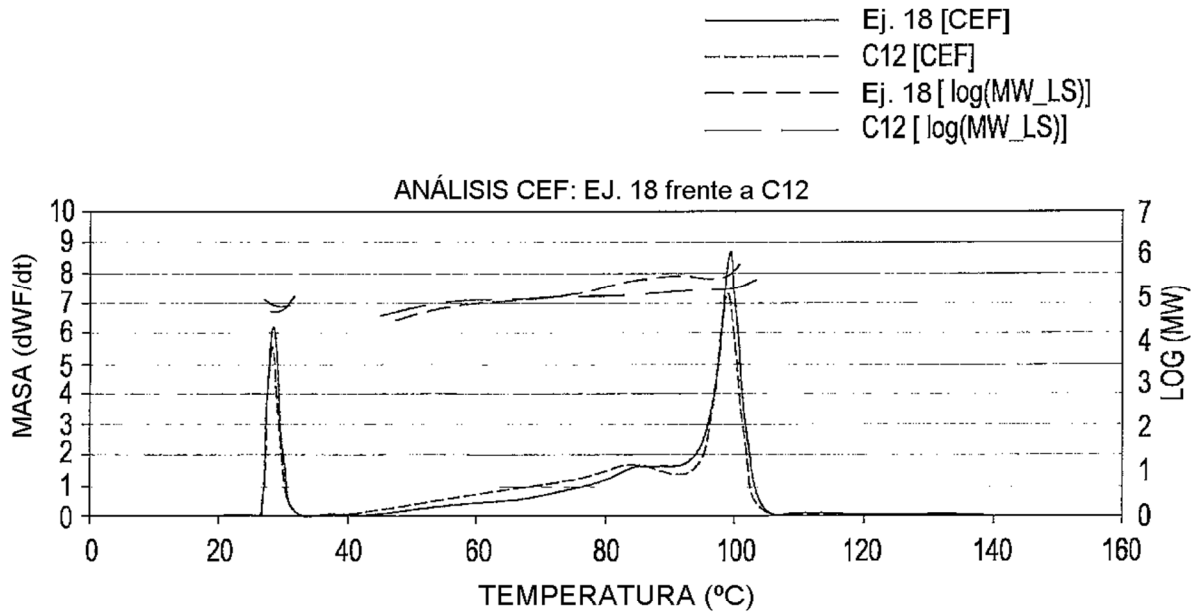


FIG. 2

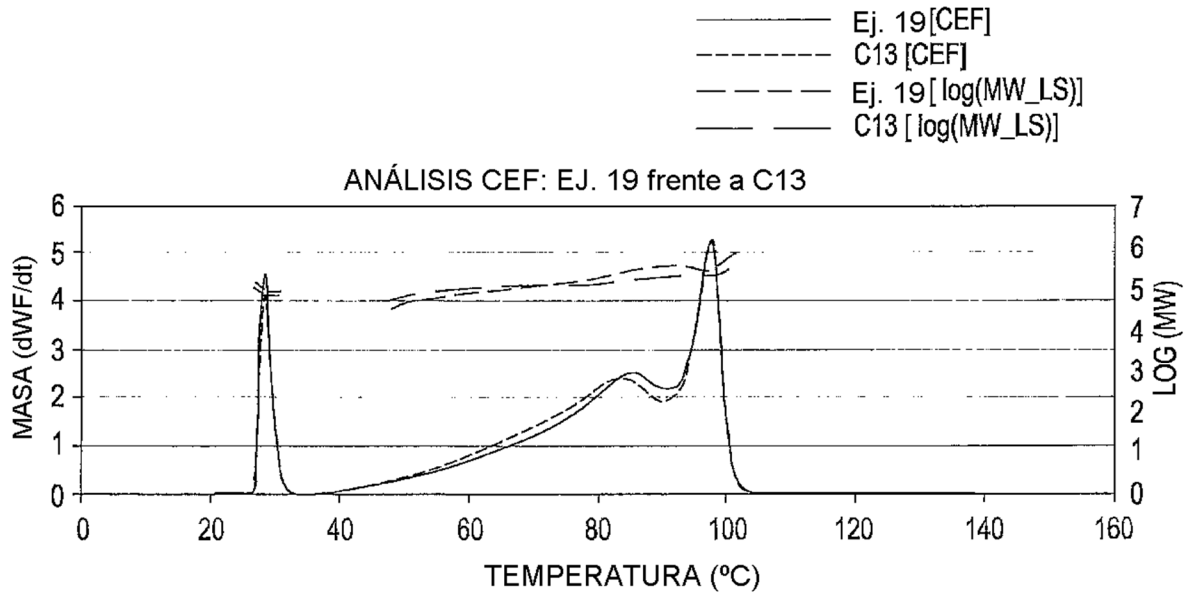


FIG. 3

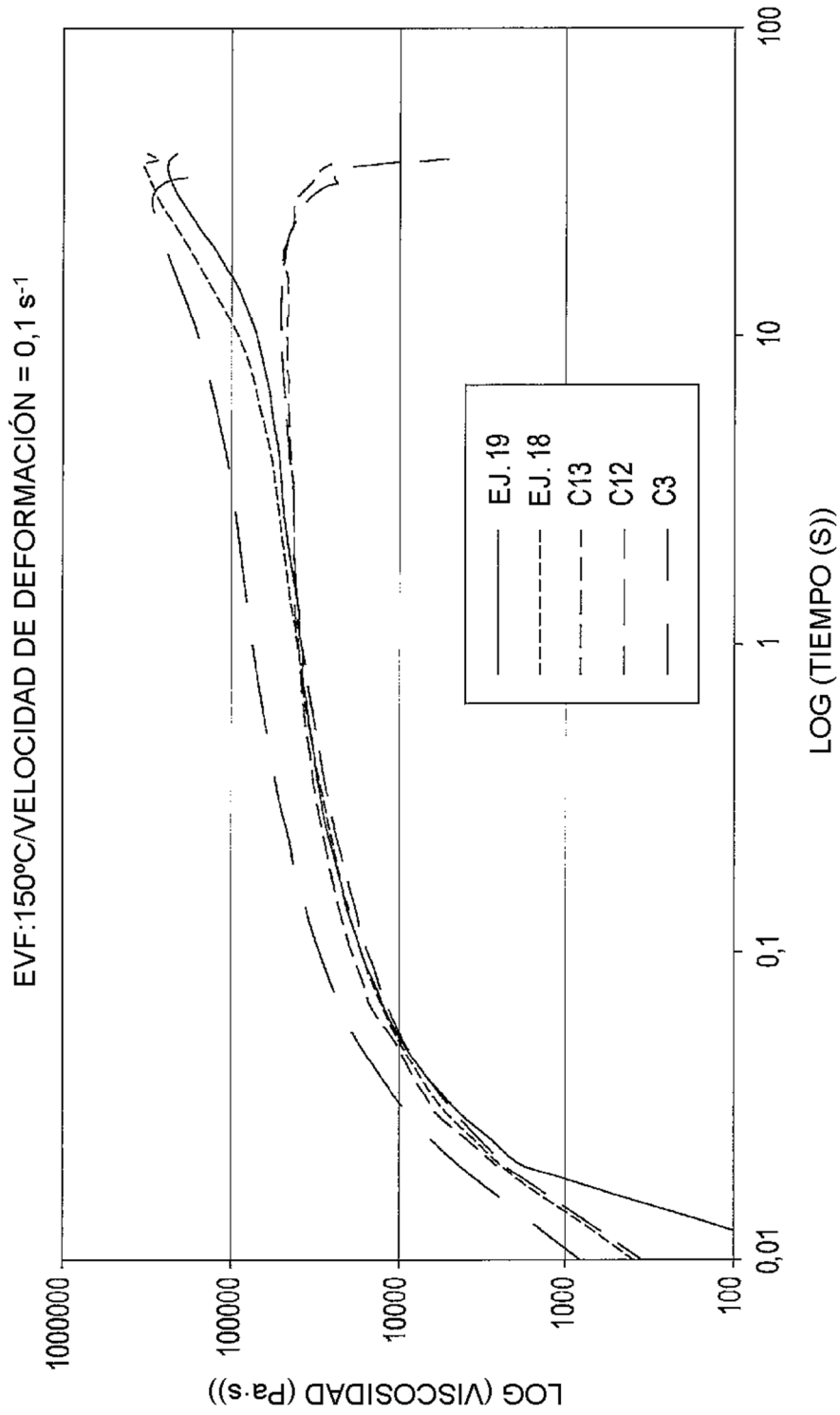


FIG. 4

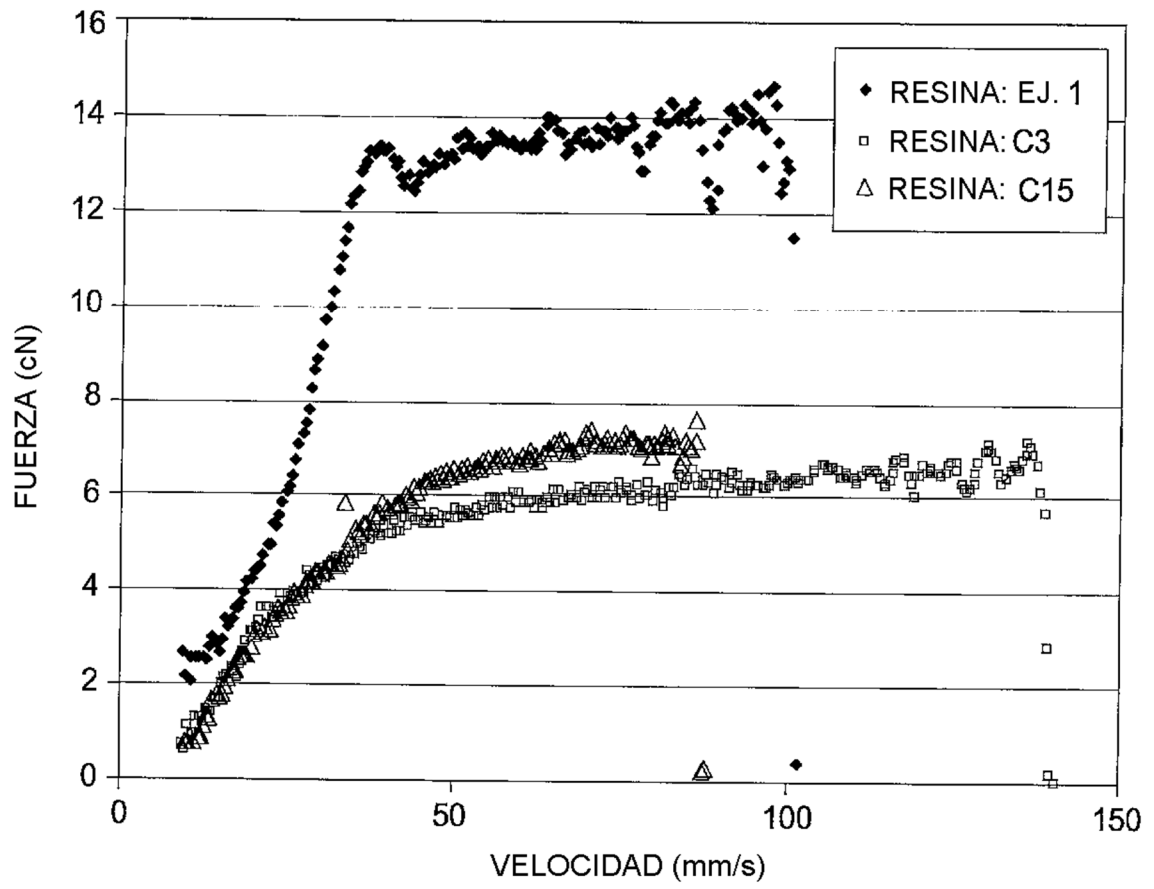


FIG. 5