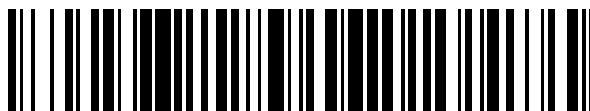


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 784 439**

51 Int. Cl.:

B01J 31/22 (2006.01)

C08F 210/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.10.2008** **E 18169305 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.02.2020** **EP 3372311**

54 Título: **Película que comprende una composición de polietileno que tiene propiedades mejoradas**

30 Prioridad:

22.10.2007 US 999902 P

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

25.09.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**GOODE, MARK, G.;
KOLB, RAINER;
KUO, CHI-I;
KWALK, TAE, HOON;
LI, DONGMING;
LUE, CHING-TAI;
RIX, FRANCIS, C. y
ZILKER, DANIEL, P.**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 784 439 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

Película que comprende una composición de polietileno que tiene propiedades mejoradas

Campo de la invención

- 5 Esta invención se refiere generalmente a películas que comprenden composiciones de polietileno. La descripción también se refiere a procesos de polimerización que usan catalizadores de metalloceno con puente para producir composiciones de polietileno. La invención está definida por las reivindicaciones adjuntas.

Antecedentes de la invención

- 10 La procesabilidad es la capacidad de procesar y conformar económicamente un polímero de manera uniforme. La procesabilidad conlleva elementos tales como la facilidad con la que fluye el polímero, la resistencia en estado fundido y si el extrudido está o no libre de distorsión. Los polietilenos catalizados con metalloceno (mPE) típicos son algo más difíciles de procesar que los polietilenos de baja densidad (LDPE) elaborados en un proceso de polimerización a alta presión. En general, los mPE requieren más potencia del motor y producen presiones de la extrusora más altas para igualar la velocidad de extrusión de los LDPE. Los mPE típicos también tienen una resistencia en estado fundido más baja que, por ejemplo, afecta negativamente la estabilidad de la burbuja durante la extrusión de película soplada, y
- 15 son propensos a la fractura en estado fundido a velocidades de cizallamiento comerciales. Por otro lado, sin embargo, los mPE exhiben propiedades físicas superiores en comparación con los LDPE.

- 20 No es inusual en la industria añadir varios niveles de un LDPE a un mPE para aumentar la resistencia en estado fundido, aumentar la sensibilidad al cizallamiento, es decir, aumentar el flujo a velocidades de cizallamiento comerciales; y reducir la tendencia a la fractura en estado fundido. Sin embargo, estas mezclas generalmente tienen malas propiedades mecánicas en comparación con mPE puro.

- 25 Tradicionalmente, los catalizadores de metalloceno producen polímeros que tienen una estrecha distribución de peso molecular. Los polímeros de estrecha distribución de peso molecular tienden a ser más difíciles de procesar. Cuanto más amplia es la distribución del peso molecular del polímero, más fácil es procesar el polímero. Una técnica para mejorar la procesabilidad de los mPE es ampliar la distribución de peso molecular (MWD) de los productos combinando dos o más mPE con pesos moleculares significativamente diferentes, o cambiando a un catalizador de polimerización o una mezcla de catalizadores que producen polímeros MWD anchos.

- 30 En la técnica, se ha demostrado que las características del compuesto catalizador de metalloceno específico producen polímeros que son más fáciles de procesar. Por ejemplo, la patente de Estados Unidos número 5,281,679 analiza compuestos catalizadores de metalloceno en los que el ligando está sustituido con un sustituyente que tiene un átomo de carbono secundario o terciario para producir polímeros de distribución de peso molecular más amplia. La patente de Estados Unidos número 5,470,811 describe el uso de una mezcla de catalizadores de metalloceno para producir polímeros que se procesan fácilmente. La patente de Estados Unidos número 5,798,427 también aborda la producción de polímeros que tienen procesabilidad mejorada usando un compuesto catalizador de metalloceno donde los ligandos son ligandos de indenilo específicamente sustituidos.

- 35 La patente de Estados Unidos número 6,339,134 (Crowther *et al.*) y la patente de Estados Unidos número 6,388,115 (Crowther *et al.*), describen un compuesto catalizador de metalloceno representado por la fórmula $L^A L^B MQ_n$, donde MQ_n puede ser, entre otras cosas, dicloruro de circonio y L^A y L^B pueden ser, entre otros, anillos o sistemas de anillo abiertos, acíclicos o condensados, tales como ligandos de ciclopentadienilo no sustituidos o sustituidos o ligandos de tipo ciclopentadienilo, ligandos de tipo ciclopentadienilo sustituidos con heteroátomo y/o que contienen heteroátomo.
- 40 Los ligandos Q incluyen radicales hidrocarbilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono.

- 45 La publicación PCT N.º WO 03/064433 ("Holtcamp"), se refiere a compuestos activadores del catalizador de polimerización que son neutros o iónicos e incluyen un átomo del Grupo 13, preferiblemente boro o aluminio, unido a al menos un ligando heterocíclico halogenado o parcialmente halogenado. La publicación afirma que dichos compuestos activadores pueden usarse para activar composiciones de catalizadores de metalloceno. Una de tales composiciones de catalizador es ciclotetrametilenosililo (tetrametilciclopentadienil) (ciclopentadienil) circonio dimetilo (" $(C_4H_8) Si(C_5Me_4)(C_5H_4)ZrMe_2$ "). Los documentos WO2006/045687 y WO02/100908 describen copolímeros de etileno y butileno utilizados para la fabricación de películas.

Compendio de la invención

- 50 Esta invención se refiere generalmente a películas que comprenden composiciones de polietileno que tienen propiedades mejoradas. La descripción también se refiere a procesos de polimerización que usan catalizadores de metalloceno con puente para producir composiciones de polietileno que tienen propiedades mejoradas.

De acuerdo con un aspecto de la presente descripción, se proporciona una composición de polietileno que tiene: $0,5 \leq g'_{\text{promedio}} \leq 0,9$; $MFR > (49,011 \times MI^{(-0,4304)})$; y $M_w/M_n \leq 4,6$. En realizaciones de la invención, pueden estar presentes las siguientes características.

- La composición de polietileno puede tener una o más de las siguientes características: $0,55 \leq g'_{\text{promedio}} \leq 0,85$; $0,6 \leq g'_{\text{promedio}} \leq$ aproximadamente 0,8; $0,6 \leq g'_{\text{promedio}} \leq$ aproximadamente 0,7; $\text{MFR} > (57,18 \times \text{MI}^{(-0,4304)})$; aproximadamente $2,0 \leq M_w/M_n \leq$ aproximadamente 4,2; $0,75 \leq g'$ a un peso molecular de $100000 \leq 0,95$; $0,5 \leq g'$ a un peso molecular de $500000 \leq 0,85$; un valor T75-T25 igual o inferior a aproximadamente 25 (o igual o inferior a 10), donde T25 es la temperatura a la cual se obtiene el 25% del polímero eluido y T75 es la temperatura a la cual se obtiene el 75% del polímero eluido; un MI $\leq$ aproximadamente 1,0, o $\leq$ aproximadamente 0,8, o $\leq$ aproximadamente 0,6; una MFR de aproximadamente 50-150 a un MI de aproximadamente 1,0; una resistencia en estado fundido de <10 cN; una densidad de $0,910\text{-}0,945 \text{ g/cm}^3$ o $0,915\text{-}0,935 \text{ g/cm}^3$; y un índice de endurecimiento por deformación mayor que 2, o mayor que 2,5, o aproximadamente 2,5 a aproximadamente 3,7.
- La composición puede comprender como monómeros etileno, un monómero de olefina que tiene de 3 a 8 átomos de carbono, y opcionalmente uno o más monómeros de olefina que tienen de 2 a 30 átomos de carbono, tales como hexeno o buteno. La composición puede comprender como monómeros etileno y buteno. La composición puede comprender como monómeros etileno, buteno y otro monómero de olefina que tiene de 2 a 30 átomos de carbono.
- En otro aspecto, se proporciona una película que comprende una composición de polietileno descrita en el presente documento. La película puede tener una o más de las siguientes características: una tensión de contracción de plástica MD $\leq$ aproximadamente 0,08MPa; una contracción Retramat en superficie $> 60\%$; una claridad $\geq 60\%$; una turbidez interna normalizada $\leq 1,0\%/mil$; una turbidez $<20\%$, o $<12\%$; o $<8,8\%$.
- De acuerdo con la invención, se proporciona una película que comprende una composición de polietileno, teniendo la película una turbidez $<8,8\%$; una claridad $\geq$ aproximadamente 60%; la composición de polietileno tiene: $0,5 \leq g'_{\text{promedio}} \leq 0,9$ y una $\text{MFR} > (49,011 \times \text{MI}^{(-0,4304)})$ Tal película puede tener una de las dos características siguientes: una $M_w/M_n \leq 4,6$; y una $\text{MFR} > (57,18 \times \text{MI}^{(-0,4304)})$.
- En otro aspecto, se proporciona una película que comprende una composición de polietileno de baja densidad, teniendo la película: una contracción Retramat en superficie $> 60\%$; una tensión plástica MD $<$ aproximadamente 0,08 MPa; una turbidez $<20\%$; y una claridad $\geq 60\%$.
- En otro aspecto, se proporciona un proceso en fase gaseosa para polimerizar olefina (s) para producir la composición de polímero descrita en el presente documento que comprende poner en contacto la olefina(s), en condiciones de polimerización, con un sistema de catalizador que comprende un compuesto catalizador de metaloceno con puente cíclico aquiral y un activador. El compuesto catalizador puede comprender $(\text{C}_4\text{H}_8)\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)(\text{C}_5\text{H}_4)\text{ZrMe}_2$. El soporte puede comprender sílice. El activador puede comprender alumoxano, un alumoxano modificado o una mezcla de los mismos. El activador puede comprender metilaluminoxano (MAO), metilaluminoxano modificado (MMAO) o una combinación de los mismos. El activador puede comprender metilaluminoxano (MAO). El activador puede comprender metilaluminoxano (MAO) y el soporte puede comprender sílice. El sistema de catalizador puede formarse combinando primero el MAO y la sílice, y añadiendo luego al mismo el $(\text{C}_4\text{H}_8)\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)(\text{C}_5\text{H}_4)\text{ZrMe}_2$. El proceso puede ser un proceso continuo en fase gaseosa. La relación comonomero/monómero, por ejemplo, hexeno/etileno, relación en % en moles usada en el proceso puede ser $<0,007$.
- Una composición como se describe en el presente documento puede usarse, sola o en una mezcla, en una estructura monocapa o multicapa, en una de las siguientes aplicaciones, a modo de ejemplo: manguito retráctil, aplicación de etiquetas, envoltura retráctil, retráctilado de paquetes, invernaderos, sacos resistentes, embalaje de alimentos, moldeo por inyección, moldeo por soplado y laminados.
- Otros aspectos y características de la presente descripción serán evidentes para los expertos en la materia tras la revisión de la siguiente descripción de formas de realización específicas de la descripción.

Breve descripción de los dibujos

- Ahora se describirán formas de realización de la presente invención, solo a modo de ejemplo, con referencia a las Figuras adjuntas, en las que:
- Las Figs. 1 y 2 contienen gráficos de endurecimiento por deformación de un polímero ExxonMobil LD103.09 HP-LDPE elaborado con $\text{Me}_2\text{Si}(\text{H}_4\text{In})_2\text{ZrCl}_2$ como el catalizador; y un polímero elaborado usando $(\text{C}_4\text{H}_8)\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)(\text{C}_5\text{H}_4)\text{ZrMe}_2$ como el catalizador, respectivamente.
- La Fig. 3 es un gráfico de MFR frente a MI para polímeros de formas de realización de la presente invención y polímeros comparativos.
- La Fig. 4 es un gráfico de la contracción de Área Retramat frente a la fuerza plástica MD para polímeros de formas de realización de la presente invención y polímeros comparativos.
- La Fig. 5 es un gráfico de g' frente a peso molecular para polímeros de formas de realización de la presente invención y polímeros comparativos.

Descripción detallada

Antes de que se describan y den a conocer los presentes compuestos, componentes, composiciones y/o métodos, se entenderá que, a menos que se indique lo contrario, esta invención no está limitada a compuestos, componentes, composiciones, reaccionantes, condiciones de reacción, ligandos, estructuras de metaloceno específicos, o similares, como tales pueden variar, a menos que se especifique lo contrario. También se entenderá que la terminología usada en el presente documento tiene el propósito de describir formas de realización particulares solamente y no pretende ser limitante.

También se debe tener en cuenta que, tal como se usa en la memoria descriptiva y las reivindicaciones adjuntas, las formas singulares “un/una”, “unos/unas” y “el/la” incluyen referentes plurales a menos que se especifique lo contrario. Así, por ejemplo, la referencia a “un grupo lábil” como en un resto “sustituido con un grupo lábil” incluye más de un grupo lábil, de modo que el resto puede estar sustituido con dos o más de tales grupos. De manera similar, la referencia a “un átomo de halógeno” como en un resto “sustituido con un átomo de halógeno” incluye más de un átomo de halógeno, de modo que el resto puede estar sustituido con dos o más átomos de halógeno, la referencia a “un sustituyente” incluye uno o más sustituyentes, la referencia a “un ligando” incluye uno o más ligandos, y similares.

Como se usa en el presente documento, toda referencia a la Tabla Periódica de los Elementos y grupos de los mismos es a la NUEVA NOTACIÓN publicada en el HAWLEY'S CONDENSED CHEMICAL DICTIONARY, decimotercera edición, John Wiley & Sons, Inc., (1997) (reproducido allí con permiso de IUPAC).

Compuestos catalizadores de metaloceno

En general, los compuestos catalizadores de tipo metaloceno o de metaloceno incluyen compuestos tipo medio sándwich y sándwich completo que tienen uno o más unidos a al menos un átomo metálico. Los compuestos de metaloceno típicos se describen generalmente como que contienen uno o más ligandos y uno o más grupos lábils unidos a al menos un átomo metálico. En una realización preferida, al menos uno está con unión η a un átomo de metal, lo más preferiblemente unión η^5 al átomo de metal.

Las leyendas están generalmente representadas por uno o más anillo(s) o sistema(s) de anillos abiertos, acíclicos o condensados o una combinación de los mismos. Estos, preferiblemente anillo(s) o sistema(s) de anillo están compuestos típicamente de átomos seleccionados de los Grupos 13 a 16 de la Tabla Periódica de los Elementos, preferiblemente los átomos están seleccionados del grupo que consiste en carbono, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre, fósforo, boro, aluminio e hidrógeno, o una combinación de los mismos. Lo más preferiblemente, el (los) anillo(s) o sistema(s) de anillo están compuestos de átomos de carbono tales como, pero sin limitación, los ligandos de ciclopentadienilo o estructuras de ligando de tipo ciclopentadienilo u otra estructura de ligando de funcionamiento similar tal como un pentadieno, un ciclooctatetraendiilo o un ligando de imida. El átomo metálico está seleccionado preferiblemente de los Grupos 3 a 12 y la serie de lantánidos o actínidos de la Tabla Periódica de los Elementos. Preferiblemente, el metal es un metal de transición de los Grupos 4 a 12, más preferiblemente 4, 5 y 6, y lo más preferiblemente el metal es del Grupo 4.

En una realización, los compuestos catalizadores de metaloceno de la invención están representados por la fórmula:



donde M es un átomo de metal de la Tabla Periódica de los Elementos y puede ser un metal del Grupo 3 a 12 o de la serie de lantánidos o actínidos de la Tabla Periódica de los Elementos, preferiblemente M es un metal de transición del Grupo 4, 5 o 6, más preferiblemente M es un metal de transición del Grupo 4, incluso más preferiblemente M es circonio, hafnio o titanio. El L^A y L^B , son anillos o sistemas de anillo abiertos, acíclicos o condensados, tales como ligandos ciclopentadienilo no sustituidos o sustituidos o ligandos de tipo ciclopentadienilo, ligandos de tipo ciclopentadienilo sustituidos con heteroátomo y/o que contienen heteroátomo. Ejemplos no limitativos incluyen ligandos de ciclopentadienilo, ligandos de indenilo, ligandos de benzindenilo, ligandos de fluorenilo, ligandos de octahidrofluorenilo, ligandos de ciclooctatetraendiilo, ligandos de azenilo, ligandos de azuleno, ligandos de pentaleno, ligandos de fosfoilo, ligandos de pirrolilo, ligandos de pirozolilo, ligandos de carbazol, ligandos de borabenceno y similares, incluyendo versiones hidrogenadas de los mismos, por ejemplo ligandos de tetrahidroindenilo. En una realización, L^A y L^B pueden ser cualquier otra estructura de ligando capaz de una unión η a M, preferiblemente unión η^3 a M, y lo más preferiblemente unión η^5 a M. En otra realización, L^A y L^B pueden comprender uno o más heteroátomos, por ejemplo, nitrógeno, silicio, boro, germanio, azufre y fósforo, en combinación con átomos de carbono para formar un anillo o sistema de anillo abierto, acíclico o preferiblemente condensado, por ejemplo, un ligando auxiliar de hetero-ciclopentadienilo. Otros ligandos L^A y L^B incluyen, pero no se limitan a, amidas, fosfuros, alcóxidos, arilóxidos, imidas, carboluros, boroluro, porfirinas, ftalocianinas, corrinas y otros poliazomacrociclos. Independientemente, cada L^A y L^B puede ser el mismo o diferente tipo de ligando que está unido a M.

Independientemente, cada L^A y L^B puede estar no sustituido o sustituido con una combinación de grupos sustituyentes R. Ejemplos no limitantes de grupos sustituyentes R incluyen uno o más del grupo seleccionado de hidrógeno, o radicales alquilo lineales, ramificados, o radicales alquenilo, radicales alquinilo, radicales cicloalquilo o arilo radicales, radicales acilo, radicales aroilo, radicales alcoxilo, radicales ariloxilo, radicales alquiltio, radicales dialquilamino, radicales alcoxicarbonilo, radicales ariloxicarbonilo, radicales carbomoilo, radicales alquil o dialquilcarbamoilo,

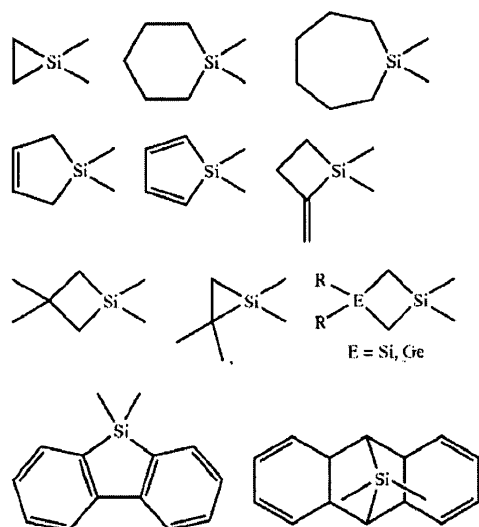
radicales aciloxilo, radicales acilamino, radicales aroilamino, radicales alqueno lineales, ramificados o cíclicos, o combinación de los mismos. Ejemplos no limitantes de sustituyentes alquilo R incluyen grupos metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, ciclopentilo, ciclohexilo, bencilo o fenilo y similares, incluidos todos sus isómeros, por ejemplo, butilo terciario, isopropilo y similares. Otros radicales hidrocarbilo incluyen fluorometilo, fluoretilo, difluoretilo, yodopropilo, bromohexilo, clorobencilo y radicales organometaloides sustituidos con hidrocarbilo que incluyen trimetilsililo, trimetilgermilo, metildietilsililo y similares; y radicales organometaloides sustituidos con halocarbilo que incluyen tris(trifluorometil)-sililo, metil-bis(difluorometil)sililo, bromometildimetilgermilo y similares; y radicales boro disustituidos que incluyen dimetilboro, por ejemplo; y radicales de nitrógeno disustituidos que incluyen dimetilamina, dimetilfosfina, difenilamina, metilfenilfosfina, radicales de calcógeno que incluyen metoxi, etoxi, propoxi, fenoxi, sulfuro de metilo y sulfuro de etilo. Sustituyentes R que no son hidrógeno incluyen los átomos de carbono, silicio, boro, aluminio, nitrógeno, fósforo, oxígeno, estaño, azufre, germanio y similares, incluidas olefinas tales como, pero sin limitación, sustituyentes olefinicamente insaturados que incluyen ligandos terminados en vinilo, por ejemplo, but-3-enilo, prop-2-enilo, hex-5-enilo y similares. Además, al menos dos grupos R, preferiblemente dos grupos R adyacentes, se unen para formar una estructura de anillo que tiene de 3 a 30 átomos seleccionados de carbono, nitrógeno, oxígeno, fósforo, silicio, germanio, aluminio, boro o una combinación de los mismos. Además, un grupo R grupo sustituyente tal como 1-butanilo puede formar un enlace sigma de carbono con el metal M.

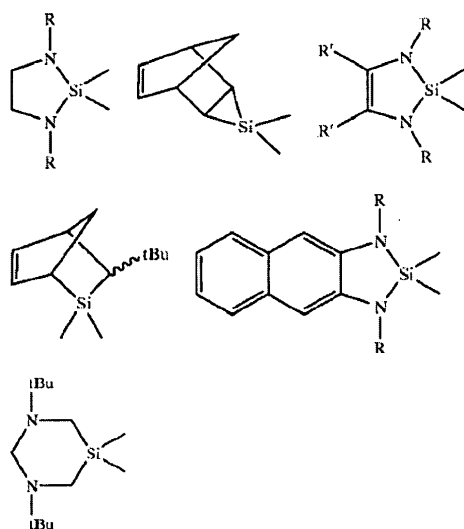
Se pueden unir otros ligandos al metal M, tal como al menos un grupo lábil Q. Para los fines de esta memoria descriptiva de patente y las reivindicaciones adjuntas, el término “grupo lábil” es cualquier ligando que puede extraerse de un compuesto catalizador de metalloceno para formar un catión de catalizador de metalloceno capaz de polimerizar una o más olefinas. En una realización, Q es un ligando lábil de monoamina que tiene un enlace sigma con M. Dependiendo del estado de oxidación del metal, el valor para n es 0, 1 o 2 de tal manera que la fórmula (I) anterior representa un compuesto catalizador de metalloceno neutro. Ejemplos no limitantes de ligandos Q incluyen bases débiles tales como aminas, fosfina, éteres, carboxilatos, dienos, radicales hidrocarbilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, hidruros o halógenos y similares o una combinación de los mismos. En otra realización, dos o más Q's forman parte de un anillo o sistema de anillo condensado. Otros ejemplos de ligandos Q incluyen los sustituyentes para R que se han descrito antes e incluyen ciclobutilo, ciclohexilo, heptilo, toliolo, trifluorometilo, tetrametileno, pentametileno, metilideno, metoxi, etoxi, propoxi, fenoxi, bis(N-metilanilida), dimetilamida, radicales dimetilfosfuro y similares.

Los compuestos catalizadores de metaloceno con puente de las formas de realización de la invención incluyen los de fórmula (I) donde L^A y L^B están unidos con puente por un grupo puente cíclico, A. Para los fines de esta solicitud de patente y las reivindicaciones adjuntas, el grupo puente cíclico A comprende, además de hidrógeno, más de 3 átomos que no son hidrógeno, preferiblemente más de 3 átomos de carbono formando un anillo o sistema de anillo alrededor de al menos otro átomo del Grupo 13 a 16. Ejemplos no limitantes de los átomos del Grupo 13 a 16 incluyen al menos uno de un átomo de carbono, oxígeno, nitrógeno, silicio, boro, germanio y estaño o una combinación de los mismos. En una realización preferida, el grupo puente cíclico A contiene un átomo de carbono, silicio o germanio, lo más preferiblemente A contiene al menos un átomo de silicio. Los átomos que forman el sistema de anillo de A pueden estar sustituidos con sustituyentes como se definió antes para R.

Ejemplos no limitativos de grupos puente cíclicos A incluyen ciclo-tri o tetra-alquilen-sillo o incluyen grupos ciclo-tri o tetra-alquilen-germilo, por ejemplo, grupo ciclotrimetilenosillo o grupo ciclotetrametilenosillo.

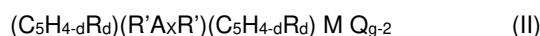
Otros ejemplos de grupos puente cíclicos están representados por las siguientes estructuras:





En una realización preferida, compuestos catalizadores de metalloceno de la invención incluyen dicloruro de ciclotrimetilenosilil(tetrametilciclopentadienil)(ciclopentadienil)circonio, dicloruro de ciclotetrametilenosilil(tetrametil ciclopentadienil)(ciclopentadienil)circonio, dicloruro de ciclotrimetilenosilil(tetrametil ciclopentadienil)(2-metilindenil)circonio, dicloruro de ciclotrimetilenosilil(tetrametilciclopentadienil)(3-metil ciclopentadienil)circonio, dicloruro de ciclotrimetilenosilil bis(2-metilindenil)circonio, dicloruro de ciclotrimetilenosilil(tetrametil ciclopentadienil)(2,3,5-trimetil ciclopentadienil) circonio y dicloruro de ciclotrimetilenosilil bis(tetra metil ciclopentadienil)circonio. En la realización más preferida, el compuesto catalizador de metalloceno es ciclotetrametilenosilil(tetrametil ciclopentadienil)(ciclopentadienil)circonio dimetilo.

En otra realización, el compuesto catalizador de metalloceno de la invención está representado por la fórmula:



donde M es un metal de transición del Grupo 4, 5, 6, ($C_5H_4-dR_d$) es un ligando de ciclopentadienilo no sustituido o sustituido o un ligando de tipo ciclopentadienilo unido a M, cada R, que puede ser igual o diferente, es hidrógeno o un grupo sustituyente que contiene hasta 50 átomos distintos de hidrógeno o hidrocarbilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 30 átomos de carbono o combinaciones de los mismos, o dos o más átomos de carbono están unidos formando parte de un anillo o sistema de anillo sustituido o no sustituido que tiene de 4 a 30 átomos de carbono, $R'A_xR'$ es un grupo de puente cíclico, donde A es uno o más de, o una combinación de carbono, germanio, silicio, estaño, fósforo o dos anillos puente ($C_5H_4-dR_d$), y los dos R'' forman un anillo cíclico o un sistema de anillo con A; más particularmente, los ejemplos no limitantes del grupo de puente cíclico A pueden estar representados por R'_2C , R'_2Si , R'_2Ge , R'_2P y $R'_2B(E)$, donde E es una base de Lewis tal como fosfina o amina, donde las dos R'' están unidos formando un anillo o sistema de anillo. En una realización, R' es un hidrocarbilo que contiene un heteroátomo, por ejemplo boro, nitrógeno, oxígeno o una combinación de los mismos. Los dos R'' pueden ser independientemente, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, halocarbilo, halocarbilo sustituido, organometaloide sustituido con hidrocarbilo, organometaloide sustituido con halocarbilo, donde los dos R'' pueden estar unidos formando un anillo o sistema de anillo que tiene de 2 a 100 átomos que no son hidrógeno, preferiblemente de 3 a 50 átomos de carbono; e independientemente, cada Q puede ser igual o diferente es un hidruro, sustituido o no sustituido, hidrocarbilo lineal, cíclico o ramificado que tiene de 1 a 30 átomos de carbono, halógeno, alcóxidos, arilóxidos, amidas, fosfuros, o cualquier otro ligando aniónico univalente o combinación de los mismos, también, dos Q juntos pueden formar un ligando de alquilideno o un ligando de hidrocarbilo ciclometalado u otro ligando quelante aniónico divalente, donde g es un número entero correspondiente al estado de oxidación formal de M, y d es un número entero seleccionado de 0, 1, 2, 3 o 4 y que denota el grado de sustitución, x es un número entero de 1 a 4.

En una realización, los compuestos catalizadores de metalloceno con puente cíclico son aquellos en los que los sustituyentes R en los ligandos L^A y L^B , ($C_5H_4-dR_d$) de las fórmulas (I) y (II) están sustituidos con el mismo o diferente número de sustituyentes en cada uno de los ligandos. En otra realización, los ligandos L^A y L^B , ($C_5H_4-dR_d$) de las fórmulas (I) y (II) son diferentes entre sí.

En una realización preferida, los ligandos de los compuestos catalizadores de metalloceno de fórmula (I) y (II) están sustituidos asimétricamente. En otra realización preferida, al menos uno de los ligandos L^A y L^B , ($C_5H_4-dR_d$) de las fórmulas (I) y (II) no está sustituido.

En una realización preferida, los ligandos de los compuestos catalizadores de metalloceno con puente cíclicos de la invención son aquirales.

Otros compuestos catalizadores de metalloceno útiles en la invención incluyen heteroátomo cíclico con puente,

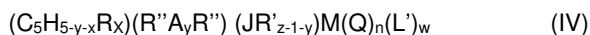
compuestos de tipo metalloceno mono-ligando. Estos tipos de catalizadores y sistemas de catalizador se describen en, por ejemplo, en los documentos WO 92/00333, WO 94/07928, WO 91/04257, WO 94/03506, WO96/00244 y WO 97/15602, patentes de los Estados Unidos números 5,057,475, 5,096,867, 5,055,438, 5,198,401, 5,227,440 y 5,264,405 y documento EP-A-0 420 436. Otros compuestos catalizadores de metalloceno y sistemas de catalizador
 5 útiles en la invención pueden incluir los descritos en las patentes de Estados Unidos números 5,064,802, 5,145,819, 5,149,819, 5,243,001, 5,239,022, 5,276,208, 5,296,434, 5,321,106, 5,329,031, 5,304,614, 5,677,401, 5,723,398 y 5,753,578, documentos WO 93/08221, WO 93/08199, WO 95/07140, WO 98/11144 y documentos EP-A-0 578 838, EP-A-0 638 595, EP-B-0 513 380, EP-A1-0 816 372, EP-A2-0 839 834 y EP-B1-0 632 819.

En otra realización, el compuesto catalizador de metalloceno con puente cíclico está representado por la fórmula:



donde M es un átomo de metal del Grupo 3 a 10 o un metal seleccionado del Grupo de actínidos y lantánidos de la Tabla Periódica de los Elementos, preferiblemente M es un metal de transición del Grupo 4 a 10, y más preferiblemente M es un metal de transición del Grupo 4, 5 o 6, y lo más preferiblemente M es un metal de transición del Grupo 4 en cualquier estado de oxidación, especialmente titanio; L^C es un ligando sustituido o no sustituido unido a M; J está unido
 15 a M; A está unido a L y J; J es un ligando auxiliar heteroátomo; y A es un grupo puente cíclico; Q es un ligando aniónico univalente; y n es el entero 0, 1 o 2. En la fórmula (III) anterior, L^C , A y J forman un sistema de anillo condensado. En una realización, L^C de fórmula (III) es como se definió anteriormente para L^A en la fórmula (I), y A, M y Q de la fórmula (III) son como se definieron anteriormente en la fórmula (I).

En otra realización de esta invención, el compuesto catalizador de metalloceno útil en la invención está representado
 20 por la fórmula:



donde M es un metal de transición del Grupo 4 en cualquier estado de oxidación, preferiblemente titanio, circonio o hafnio, lo más preferiblemente titanio en un estado de oxidación +2, +3 o +4. También se contempla una combinación de compuestos representados por la fórmula (IV) con el metal de transición en diferentes estados de oxidación. L^C
 25 está representado por $(C_5H_{5-y-x}R_x)$ y es un ligando como se describió anteriormente. Para los propósitos de la fórmula (IV) R_0 significa sin sustituyente. Más particularmente $(C_5H_{5-y-x}R_x)$ es un anillo de ciclopentadienilo o un anillo o sistema de anillo de tipo ciclopentadienilo que está sustituido con de 0 a 4 grupos sustituyentes R, y "x" es 0, 1, 2, 3 o 4 que indica el grado de sustitución. Cada R es, independientemente, un radical seleccionado de un grupo que consiste en 1 a 30 átomos que no son hidrógeno. Más particularmente, R es un radical hidrocarbilo o un radical hidrocarbilo
 30 sustituido que tiene de 1 a 30 átomos de carbono, o un radical metaloide sustituido con hidrocarbilo donde el metaloide es un elemento del Grupo 14 o 15, preferiblemente silicio o nitrógeno o una combinación de los mismos, y radicales halógeno y mezclas de los mismos. Grupos sustituyentes R también incluyen grupos sililo, germilo, amina e hidrocarbilo y mezclas de los mismos. Además, en otra realización, $(C_5H_{5-y-x}R_x)$ es un ligando de ciclopentadienilo en el que dos grupos R, preferiblemente dos grupos R adyacentes, están unidos formando un anillo o sistema de anillo
 35 que tiene de 3 a 50 átomos, preferiblemente de 3 a 30 átomos de carbono. Este sistema de anillo puede formar un ligando de tipo ciclopentadienilo policíclico saturado o insaturado tal como los ligandos descritos anteriormente, por ejemplo, indenilo, tetrahidroindenilo, fluorenilo u octahidrofluorenilo.

El (JR'_{z-1-y}) de fórmula (IV) es un ligando que contiene un heteroátomo en el que J es un elemento con un número de coordinación de tres del Grupo 15 o un elemento con un número de coordinación de dos del Grupo 16 de la Tabla
 40 periódica de los Elementos. Preferiblemente, J es un átomo de nitrógeno, fósforo, oxígeno o azufre, siendo el más preferido el nitrógeno. Cada R' es, independientemente, un radical seleccionado del grupo que consiste en radicales hidrocarbilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, o como se define para R en la fórmula (I) anterior; la "y" es 1 a 4, preferiblemente 1 a 2, lo más preferiblemente y es 1, y la "z" es el número de coordinación del elemento J. En una realización, en la fórmula (IV), la J de fórmula (III) está representada por (JR'_{z-1-y}) .

En la fórmula (IV) cada Q es, independientemente, cualquier ligando aniónico univalente como halógeno, hidruro o hidrocarbilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 30 átomos de carbono, alcóxido, arilóxido, sulfuro, sililo, amida o fosfuro. Q también puede incluir grupos hidrocarbilo que tienen una insaturación etilénica o aromática, formando así
 45 un enlace η^3 con M. Además, dos Q pueden ser un alquilideno, un hidrocarbilo ciclometalado o cualquier otro ligando quelante aniónico divalente. El número entero n puede ser 0, 1, 2 o 3.

El $(R''A_yR''')$ de fórmula (IV) es un grupo de puente cíclico donde A es un elemento del Grupo 13 a 16, preferiblemente un elemento del Grupo 14 y 15, lo más preferiblemente un elemento del Grupo 14. Ejemplos no limitantes de A incluyen uno o más de, o una combinación de carbono, silicio, germanio, boro, nitrógeno, fósforo, preferiblemente al menos un átomo de silicio. Las dos R'' para un anillo o sistema de anillo alrededor de A, las dos R'' juntas que tienen de 3 a 100
 50 átomos que no son hidrógeno, preferiblemente de 3 a 50 átomos de carbono.

Opcionalmente asociado con la fórmula (IV) está L' , una base de Lewis tal como dietiléter, cloruro de tetraetilamonio, tetrahidrofurano, dimetilnilina, anilina, trimetilfosfina, n-butilamina y similares; y w es un número de 0 a 3. Además, L' puede estar unida a cualquiera de R, R' o Q y n es 0, 1, 2 o 3.

Activador y métodos de activación para los compuestos catalizadores de metaloceno

Los compuestos catalizadores de metaloceno con puente cíclico descritos anteriormente se pueden activar con un activador que comprende un aluminóxano o el producto de un aluminóxano y un soporte o portador. Esta activación produce compuestos catalizadores capaces de polimerizar olefinas.

- 5 Es bien conocido en la técnica que los aluminóxanos contienen una amplia distribución de estructuras formadas a partir de la reacción de R^3Al o mezclas de R^3Al , donde R "es hidrógeno o un hidrocarbilo similar o diferente, con agua. Esto está en contraste con dialuminóxanos que tienen una estructura específica. También se reconoce que los aluminóxanos pueden contener alanos, R^3Al , que quedan de una reacción de hidrólisis incompleta.

- 10 Los compuestos catalizadores de metaloceno cíclico con puente descritos anteriormente se activan típicamente de varias maneras para producir compuestos catalizadores que tienen un sitio de coordinación vacante que coordinará, insertará y polimerizará olefina(s).

- 15 Para los propósitos de esta memoria descriptiva de patente y reivindicaciones adjuntas, el término "activador" se define como cualquier compuesto o componente o método que puede activar cualquiera de los compuestos catalizadores de metaloceno de la invención como se describe anteriormente. Activadores no limitantes, por ejemplo, pueden incluir un ácido de Lewis o un activador iónico no coordinante o un activador ionizante o cualquier otro compuesto que incluya bases de Lewis, aluminio alquilos, cocatalizadores de tipo convencional o un soporte activador y combinaciones de los mismos que pueden convertir un compuesto catalizador de metaloceno neutro a un catión metaloceno catalíticamente activo. Está dentro del ámbito de esta invención usar aluminóxano o aluminóxano modificado como activador, y/o también usar activadores ionizantes, neutros o iónicos, tales como tri(n-butil)amonio tetrakis(pentafluorofenil)boro o un metaloide de tris(pentafluorofenil)boro precursor o un precursor metaloide de tris(pentafluorofenil)boro que ionizaría el compuesto catalizador de metaloceno neutro.

- 20 En una realización, también se contempla un método de activación que usa compuestos iónicos ionizantes que no contienen un protón activo pero que son capaces de producir un catión catalizador de metaloceno y un anión no coordinante, y se describen en los documentos EP-A-0 426 637, EP-A-0 573 403 y patente de Estados Unidos número 5,387,568.

- 25 Hay una diversidad de métodos para preparar aluminóxano y aluminóxanos modificados, cuyos ejemplos no limitativos se describen en las patentes de Estados Unidos números 4,665,208, 4,952,540, 5,091,352, 5,206,199, 5,204,419, 4,874,734, 4,924,018, 4,908,463, 4,968,827, 5,308,815, 5,329,032, 5,248,801, 5,235,081, 5,157,137, 5,103,031, 5,391,793, 5,391,529, 5,693,838, 5,731,253, 5,731,451 5,744,656, documentos EP-A-0 561 476, EP-B1-0 279 586 y EP-A-0 594-218, y WO 94/10180.

- 30 Los compuestos ionizantes pueden contener un protón activo, o algún otro catión asociado con, pero no coordinado, o solo coordinado débilmente con el ion restante del compuesto ionizante. Tales compuestos y similares se describen en los documentos EP-A-0 570 982, EP-A-0 520 732, EP-A-0 495 375, EP-A-500 944, EP-A-0 277 003 y EP-A-0 277 004, las patentes de Estados Unidos números 5,153,157, 5,198,401, 5,066,741, 5,206,197, 5,241,025, 5,384,299 y 5,502,124 y la solicitud de patente de Estados Unidos número de serie 08/285,380, presentada en 3 de agosto de 1994.

- 35 Otros activadores incluyen los descritos en el documento WO 98/07515 tales como el fluoroaluminato de tris(2,2',2"-nonafluorobifenilo), cuya publicación se incorpora en su totalidad en la presente por referencia. La invención también contempla combinaciones de activadores, por ejemplo, aluminóxanos y activadores ionizantes en combinaciones, véase, por ejemplo, los documentos WO 94/07928 y WO 95/14044 y las patentes de Estados Unidos números 5,153,157 y 5,453,410. El documento WO 98/09996 describe la activación de compuestos catalizadores de metaloceno con percloratos, peryodatos y yodatos, incluidos sus hidratos. Los documentos WO 98/30602 y WO 98/30603 describen el uso de (2,2'-bisfenil-ditrimetilsilicato) de litio -4THF como activador para un compuesto catalizador de metaloceno. Además, los métodos de activación, como el uso de radiación (véase el documento EP-B1-0 615 981), la oxidación electroquímica y similares también se contemplan como métodos de activación con el fin de convertir el compuesto catalizador de metaloceno neutro o precursor en un catión de tipo metaloceno capaz de polimerizar olefinas.

- 40 La invención contempla además que otros catalizadores pueden combinarse con los compuestos catalizadores de metaloceno con puente cíclicos de la invención. Por ejemplo, véanse las patentes de Estados Unidos números 4,937,299, 4,935,474, 5,281,679, 5,359,015, 5,470,811 y 5,719,241.

- 45 En otra realización de la descripción, uno o más compuestos catalizadores de metaloceno o sistemas de catalizador pueden usarse en combinación con uno o más compuestos catalizadores o sistemas de catalizador de tipo convencional o avanzados. Ejemplos no limitantes de catalizadores y sistemas de catalizador mixtos se describen en las patentes de Estados Unidos números 4,159,965, 4,325,837, 4,701,432, 5,124,418, 5,077,255, 5,183,867, 5,391,660, 5,395,810, 5,691,264, 5,723,399 y 5,767,031 y en el documento WO 96/23010.

Método de soporte

Los compuestos catalizadores de metalloceno cíclicos descritos anteriormente y los sistemas de catalizador pueden combinarse con uno o más materiales de soporte o portadores usando uno de los métodos de soporte bien conocidos en la técnica o como se describe a continuación. En la realización preferida, el método de la invención usa un catalizador de polimerización en una forma soportada. Por ejemplo, en una realización más preferida, un compuesto catalizador de metalloceno o sistema de catalizador está en una forma soportada, por ejemplo, depositado sobre, unido a, contactado con o incorporado en, adsorbido o absorbido en, o sobre un soporte o portador.

Los términos "soporte" o "portador" se usan indistintamente y son cualquier material de soporte, preferiblemente un material de soporte poroso, por ejemplo, talco, óxidos inorgánicos y cloruros inorgánicos. Otros portadores incluyen materiales de soporte resinosos tales como poliestireno, soportes orgánicos funcionalizados o reticulados, tales como poliolefinas de poliestireno divinilbenceno o compuestos poliméricos, zeolitas, arcillas o cualquier otro material de soporte orgánico o inorgánico y similares, o mezclas de los mismos.

Los portadores preferidos son óxidos inorgánicos que incluyen los óxidos metálicos del Grupo 2, 3, 4, 5, 13 o 14. Los soportes preferidos incluyen sílice, alúmina, sílice-alúmina, cloruro de magnesio y mezclas de los mismos. Otros soportes útiles incluyen magnesia, titania, circonia, montmorillonita (documento EP-B1 0 511 665) y similares. Además, se pueden usar combinaciones de estos materiales de soporte, por ejemplo, sílice-cromo, sílice-alúmina, sílice-titania y similares.

Se prefiere que el soporte, más preferiblemente un óxido inorgánico, tenga una superficie específica en el intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 700 m²/g, volumen de poro en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 4,0 cc/g y tamaño de partícula promedio en el intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 500 µm. Más preferiblemente, la superficie específica del soporte está en el intervalo de aproximadamente 50 a aproximadamente 500 m²/g, volumen de poro de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 3,5 cc/g y tamaño de partícula promedio de aproximadamente 10 a aproximadamente 200 µm. Lo más preferiblemente, la superficie específica del soporte está en el intervalo de aproximadamente 100 a aproximadamente 400 m²/g, volumen de poro de aproximadamente 0,8 a aproximadamente 3,0 cc/g y el tamaño medio de partícula es de aproximadamente 5 a aproximadamente 100 µm. El tamaño de poro promedio del soporte de la invención tiene típicamente un tamaño de poro en el intervalo de 10 a 1000 Å, preferiblemente de 50 a aproximadamente 500 Å, y lo más preferiblemente de 75 a aproximadamente 350 Å.

Los ejemplos de soporte de los sistemas catalíticos de metalloceno de la invención se describen en las patentes de Estados Unidos números 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, las solicitudes de patente de Estados Unidos número de serie 271,598 presentada el 7 de julio de 1994 y número de serie 788,736 presentada el 23 de enero de 1997 y los documentos WO 95/32995, WO 95/14044, WO 96/06187 y WO 97/02297.

En una realización, los compuestos catalizadores de metalloceno con puente cíclicos de la descripción pueden depositarse sobre el mismo soporte o en soportes separados junto con un activador, o el activador puede usarse en una forma no soportada, o puede depositarse en un soporte diferente de los compuestos catalizadores de metalloceno soportados de la invención, o cualquier combinación de los mismos.

Existen varios otros métodos en la técnica para soportar un compuesto catalizador de polimerización o un sistema de catalizador de la invención. Por ejemplo, el compuesto catalizador de metalloceno con puente cíclico de la invención puede contener un ligando unido a polímero como se describe en las patentes de Estados Unidos números 5,473,202 y 5,770,755, el sistema de catalizador de metalloceno de la invención puede secarse por pulverización como se describe en la patente de Estados Unidos número 5,648,310, el soporte usado con el sistema de catalizador de metalloceno con puente cíclico de la invención se funcionaliza como se describe en el documento EP-A-0 802 203, o al menos un sustituyente o grupo lábil se selecciona como se describe en la patente de Estados Unidos número 5,688,880.

En una realización preferida, la invención proporciona un sistema de catalizador de metalloceno con puente cíclico soportado que incluye un agente antiestático o un modificador de superficie que se usa en la preparación del sistema de catalizador soportado como se describe en documento WO 96/11960. Los sistemas de catalizador de la invención pueden prepararse en presencia de una olefina, por ejemplo, hexeno-1.

A continuación, se describe un método preferido para producir el sistema de catalizador de metalloceno con puente cíclico soportado de la descripción y se describe en los documentos WO 96/00245 y WO 96/00243. En este método preferido, el compuesto catalizador de metalloceno con puente cíclico se suspende en un líquido para formar una solución de metalloceno y se forma una solución separada que contiene un activador y un líquido. El líquido puede ser cualquier disolvente compatible u otro líquido capaz de formar una solución o similar con los compuestos catalizadores de metalloceno con puente cíclicos y/o el activador de la invención. En la realización más preferida, el líquido es un hidrocarburo alifático o aromático cíclico, lo más preferiblemente tolueno. Las soluciones de compuesto catalítico de

metaloceno con puente cíclico y activadora se mezclan juntas y se añaden a un soporte poroso o el soporte poroso se añade a las soluciones de manera que el volumen total de la solución del compuesto catalizador de metaloceno y la solución activadora o el compuesto catalizador de metaloceno y la solución activadora es menos de cuatro veces el volumen de poros del soporte poroso, más preferiblemente menos de tres veces, incluso más preferiblemente menos de dos veces; siendo los intervalos preferidos de 1,1 veces a 3,5 veces y lo más preferiblemente en el intervalo de 1,2 a 3 veces. Otro método preferido es hacer reaccionar previamente el soporte poroso con un activador en un diluyente hidrocarburo. La solución de hidrocarburo del metaloceno con puente cíclico se añade más tarde para completar la preparación del catalizador.

Los procedimientos para medir el volumen total de poros de un soporte poroso son bien conocidos en la técnica. Los detalles de uno de estos procedimientos se describen en el Volumen 1, *Experimental Methods in Catalytic Research* (Academic Press, 1968) (véase específicamente las páginas 67-96). Este procedimiento preferido implica el uso de un aparato BET clásico para absorción de nitrógeno. Otro método bien conocido en la técnica se describe en Innes, *Total Porosity and Particle Density of Fluid Catalysts By Liquid Titration*, vol. 28, N° 3, *Analytical Chemistry* 332-334 (marzo, 1956).

La relación molar del metal del componente activador al metal de los compuestos catalizadores de metaloceno con puente soportados cíclicos está en el intervalo de entre 0,3: 1 a 1000:1, preferiblemente 20:1 a 800:1, y lo más preferiblemente 50:1 a 500:1. Cuando el activador es un activador ionizante tal como los basados en el anión tetrakis(pentafluorofenil)boro, la relación molar del metal del componente activador al componente metálico del catalizador de metaloceno con puente cíclico está preferiblemente en el intervalo de entre 0,3:1 a 3:1. Cuando se usa un sistema de catalizador de metaloceno con puente cíclico no soportado, la relación molar del metal del componente activador al metal del compuesto de catalizador de metaloceno con puente cíclico está en el intervalo de entre 0,3: 1 a 10,000:1, preferiblemente de 100:1 a 5000:1, y lo más preferiblemente 500:1 a 2000:1.

En una realización preferida, el sistema de catalizador comprende un catalizador como se describe en el presente documento activado por metilaluminoxano (MAO) y soportado por sílice. Aunque convencionalmente, MAO se combina con un metaloceno y luego la combinación se deposita sobre sílice, como se muestra en los ejemplos, la preferencia en el presente documento es combinar primero el activador (por ejemplo, MAO) y el soporte (por ejemplo, sílice) y luego añadir el catalizador a la combinación. También se puede utilizar MAO modificado (MMAO) o una combinación de MAO y MMAO. En una realización preferida, el compuesto catalítico comprende $(C_4H_8)_2Si(C_5Me_4)(C_5H_4)ZrMe_2$.

En una realización de la invención, se prepolimerizan olefina(s), preferiblemente olefinas o alfa-olefinas C_2 a C_{30} , preferiblemente etileno o propileno o combinaciones de las mismas en presencia del sistema de catalizador de metaloceno con puente cíclico de la invención antes de la polimerización principal. La prepolimerización puede llevarse a cabo de forma discontinua o continua en fase gaseosa, en solución o en suspensión incluyendo a presiones elevadas. La prepolimerización puede tener lugar con cualquier monómero de olefina o combinación de olefinas y/o en presencia de cualquier agente de control de peso molecular como hidrógeno. Para ejemplos de procedimientos de prepolimerización, véanse las patentes de Estados Unidos números 4,748,221, 4,789,359, 4,923,833, 4,921,825, 5,283,278 y 5,705,578, documentos EP-B-0279 863 y WO 97/44371.

En una realización, el catalizador de polimerización se usa en una forma no soportada, preferiblemente en una forma líquida tal como se describe en las patentes de Estados Unidos números 5,317,036 y 5,693,727 y el documento EP-A-0 593 083. El catalizador de polimerización en forma líquida puede alimentarse a un reactor como se describe en el documento WO 97/46599.

En una realización, los catalizadores de metaloceno con puente cíclicos de la invención pueden combinarse con una sal de ácido carboxílico de un éster metálico, por ejemplo, carboxilatos de aluminio tales como mono-, di- y triestearatos de aluminio, octoatos de aluminio, oleatos y ciclohexilbutiratos, como se describe en la patente de Estados Unidos número 6,300,436.

Proceso de polimerización

Los catalizadores y los sistemas de catalizador de la descripción descritos anteriormente son adecuados para su uso en cualquier proceso de polimerización en un amplio intervalo de temperaturas y presiones. Las temperaturas pueden estar en el intervalo de -60°C a aproximadamente 280°C, preferiblemente de 50°C a aproximadamente 200°C, y las presiones empleadas pueden estar en el intervalo de 101,33 kPa (1 atmósfera) a aproximadamente 50665 kPa (500 atmósferas) o más.

Los procesos de polimerización incluyen en solución, en fase gaseosa, en fase de suspensión y un proceso de alta presión o una combinación de los mismos. Particularmente preferida es una polimerización en fase gaseosa o en suspensión de una o más olefinas, al menos una de las cuales es etileno o propileno.

En una realización, el proceso de esta descripción se dirige hacia un proceso de polimerización en solución, a alta presión, en suspensión o en fase gaseosa de uno o más monómeros de olefina que tienen de 2 a 30 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 12 átomos de carbono, y más preferiblemente de 2 a 8 átomos de carbono. La invención es particularmente adecuada para la polimerización de dos o más monómeros de olefina de etileno, propileno, buteno-1, penteno-1, 4-metil-penteno-1, hexeno-1, octeno-1 y deceno-1.

Otros monómeros útiles en el proceso de la descripción incluyen monómeros etilénicamente insaturados, diolefinas que tienen de 4 a 18 átomos de carbono, dienos conjugados o no conjugados, polienos, monómeros de vinilo y olefinas cíclicas. Monómeros no limitantes útiles en la invención pueden incluir norborneno, norbornadieno, isobutileno, isopreno, vinilbenzociclobutano, estirenos, estireno sustituido con alquilo, etilideno norborneno, dicitlopentadieno y ciclopenteno.

En una realización preferida del proceso de la descripción, se produce un copolímero de etileno, donde con etileno, se polimeriza en un proceso en fase gaseosa un comonómero que tiene al menos una alfa-olefina que tiene de 4 a 15 átomos de carbono, preferiblemente de 4 a 12 átomos de carbono, y lo más preferiblemente de 4 a 8 átomos de carbono. En la realización más preferida, se produce un copolímero de etileno y buteno.

En otra realización del proceso de la descripción, se polimeriza etileno o propileno con al menos dos comonómeros diferentes, opcionalmente uno de los cuales puede ser un dieno, para formar un terpolímero. En una realización, dos de los tres monómeros del terpolímero son buteno y etileno. En una realización, el contenido de comonómero es 1,0 a 20,0% en peso, o 2,0 a 15,0% en peso. Como se ve en el ejemplo 5 a continuación, el uso de $(C_4H_8)Si(C_5Me_4)(C_5H_4)ZrMe_2$ como catalizador en la preparación de un copolímero de etileno/buteno, dio como resultado una rápida respuesta a la relación de comonómero. Es decir, el índice de fluidez (MI) cambió rápida y bruscamente a medida que se ajustaba la relación de comonómero. También se observaron cambios de densidad. Estos cambios pueden estar asociados con ramificaciones de cadena larga. Por lo tanto, los polímeros que tienen etileno y buteno como dos de los monómeros pueden usarse para controlar el Índice de fluidez del producto. Además, podrían usarse productos con una distribución amplia o bimodal en peso molecular o Índice de fluidez en un único reactor que usa un solo catalizador cambiando la alimentación del comonómero de forma controlada, produciendo así productos de polietileno con propiedades de diseño personalizado con la economía de un único reactor.

En una realización, la descripción se dirige a un proceso de polimerización, particularmente un proceso en fase gaseosa o en fase de suspensión, para polimerizar propileno solo o con uno o más de otros monómeros que incluyen etileno y/u otras olefinas que tienen de 4 a 12 átomos de carbono. Los polímeros de polipropileno pueden producirse usando los catalizadores de metalloceno particularmente con puente como se describe en las patentes de Estados Unidos números 5,296,434 y 5,278,264.

Típicamente, en un proceso de polimerización en fase gaseosa, se emplea un ciclo continuo donde en una parte del ciclo de un sistema de reactor, una corriente de gas circulante, también conocida como corriente de reciclado o medio de fluidización, se calienta en el reactor por el calor de la polimerización. Este calor es eliminado de la composición de reciclado en otra parte del ciclo mediante un sistema de enfriamiento externo al reactor. Generalmente, en un proceso de lecho fluidizado de gas para producir polímeros, una corriente gaseosa que contiene uno o más monómeros se hace circular continuamente a través de un lecho fluidizado en presencia de un catalizador en condiciones reactivas. La corriente gaseosa es extraída del lecho fluidizado y se recicla de nuevo al reactor. Simultáneamente, el producto polimérico es extraído del reactor y se añade monómero nuevo para reemplazar el monómero polimerizado. (Véase, por ejemplo, las patentes de Estados Unidos números 4,543,399, 4,588,790, 5,028,670, 5,317,036, 5,352,749, 5,405,922, 5,436,304, 5,453,471, 5,462,999, 5,616,661 y 5,668,228.)

La presión del reactor en un proceso de fase gaseosa puede variar de aproximadamente 100 psig (690 kPa) a aproximadamente 500 psig (3448 kPa), preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 200 psig (1379 kPa) a aproximadamente 400 psig (2759 kPa), más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 250 psig (1724 kPa) a aproximadamente 350 psig (2414 kPa).

La temperatura del reactor en un proceso en fase gaseosa puede variar de aproximadamente 30°C a aproximadamente 120°C, preferiblemente de aproximadamente 60°C a aproximadamente 115°C, más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 70°C a 110°C, y lo más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 70°C a aproximadamente 95°C.

Condiciones típicas de polimerización se exponen en la Tabla 1.

Tabla 1: Condiciones típicas de polimerización

Condición	Valor
Temperatura de reacción	70°C
Presión parcial de etileno	1,19 MPa (170 psi)
Conc. H_2	~2000 ppm
H_2/C_2	0,004
C_4/C_2	0,043
Otro aditivo	20-30 ppmw

Otros procesos en fase gaseosa contemplados por el proceso de la invención incluyen los descritos en las patentes de Estados Unidos números 5,627,242, 5,665,818 y 5,677,375 y los documentos EP-A-0 794 200, EP-A-0 802 202 y EP-B-634 421.

En una realización preferida, el reactor usado en la presente descripción es capaz de producir, y el proceso de la invención produce más de 227 kg/h (500 libras de polímero por hora) a aproximadamente 90900 kg/h (200000 libras/h) o más de polímero, preferiblemente más de 455 kg/h (1000 lb/h), más preferiblemente más de 4540 kg/h (10000 lb/h), incluso más preferiblemente más de 11300 kg/h (25000 lb/h), aún más preferiblemente más de 15900 kg/h (35000 lb/h), aún más preferiblemente más de 22700 kg/h (50000 lb/h) y lo más preferiblemente más de 29000 kg/h (65000 lb/h) a más de 45500 kg/h (100000 lb/h).

Un proceso de polimerización en suspensión generalmente usa presiones en el intervalo de aproximadamente 101,33 kPa (1 atmósfera) a aproximadamente 5066,5 kPa (500 atmósferas) e incluso mayores y temperaturas en el intervalo de 0°C a aproximadamente 120°C. En una polimerización en suspensión, se forma una suspensión de polímero sólido en partículas en un medio diluyente de polimerización líquido al que se añaden etileno y comonómeros y, a menudo, hidrógeno junto con catalizador. La suspensión que incluye el diluyente es extraída de forma intermitente o continua del reactor donde los componentes volátiles se separan del polímero y se reciclan al reactor, opcionalmente después de una destilación. El diluyente líquido empleado en el medio de polimerización es típicamente un alcano que tiene de 3 a 7 átomos de carbono, preferiblemente un alcano ramificado. El medio empleado debe ser líquido en las condiciones de polimerización y relativamente inerte. Cuando se usa un medio de propano, el proceso debe hacerse funcionar por encima de la temperatura y presión críticas del diluyente de reacción. Preferiblemente, se emplea un medio de hexano o isobutano.

Una técnica de polimerización preferida de la descripción se denomina polimerización en forma de partículas, o un proceso en suspensión en el que la temperatura se mantiene por debajo de la temperatura a la que el polímero se disuelve. Dicha técnica es bien conocida en la técnica y se describe, por ejemplo, en la patente de Estados Unidos número 3,248,179. Otros procesos de suspensión incluyen los que emplean un reactor de bucle y los que usan una pluralidad de reactores agitados en serie, en paralelo o combinaciones de los mismos. Ejemplos no limitativos de procesos de suspensión incluyen procesos de bucle continuo o en tanque agitado. Además, otros ejemplos de procesos de suspensión se describen en la patente de Estados Unidos número 4,613,484.

En una realización, el reactor usado en el proceso de suspensión de la descripción es capaz de producir, y el proceso de la invención produce más de 907 kg/h (2000 lb de polímero por hora), más preferiblemente más de 2268 kg/h (5000 lb/h), y lo más preferiblemente más de 4540 kg/h (10000 lb/h). En otra realización, el reactor de suspensión utilizado en el proceso de la invención está produciendo más de 6804 kg/h (15000 lb de polímero por hora), preferiblemente más de 11340 kg/h (25000 lb/h) a aproximadamente 45500 kg/h (100000 lb/h).

Ejemplos de procesos en solución se describen en las patentes de Estados Unidos números 4,271,060, 5,001,205, 5,236,998 y 5,589,555.

Un proceso preferido de la descripción es cuando el proceso, preferiblemente un proceso en suspensión o en fase gaseosa, se hace funcionar en presencia de un sistema de catalizador de metaloceno de la invención y en ausencia de, o esencialmente exento de desactivadores, tales como trietilaluminio, trimetilaluminio, tri-isobutilaluminio y tri-n-hexilaluminio y cloruro de dietil aluminio, dibutil zinc y similares. Este proceso preferido se describe en el documento WO 96/08520 y en las patentes de Estados Unidos números 5,712,352 y 5,763,543. En otra realización preferida del proceso de la invención, el proceso se hace funcionar introduciendo un compuesto de bencilo en el reactor y/o poniendo en contacto un compuesto de bencilo con el sistema de catalizador de metaloceno de la invención antes de su introducción en el reactor.

Producto polimérico de formas de realizaciones de la descripción

Las propiedades de los polímeros se determinaron mediante los métodos de ensayo enumerados en la Tabla 2 o descritos en el presente documento.

Tabla 2: Métodos de ensayo

Propiedad	Unidades	Procedimiento
Índices de fluidez, relaciones de índices de fluidez	dg/min	ASTM D-1238
Densidad	g/cm ³	ASTM D-1505
Turbidez	%	ASTM D-1003
Brillo @ 45°	%	ASTM D-2457
Tracción @ en fluencia	mPa	ASTM D-882
Elongación @ en fluencia	%	ASTM D-882
Módulo Secante 1%	mPa	ASTM D-882

Propiedad	Unidades	Procedimiento
Impacto por Caída de Dardo	g/μm	ASTM D-1709 (A)
Resistencia al desgarro de Elmendorf	g/μm	ASTM D-1922
Resistencia de la masa fundida	cN	Como se describe en la especificación

El índice de ramificación de cadena larga (LCB o g'_{promedio}) y g' se describen en la patente de Estados Unidos número 6,870,010.

5 Los polímeros de la presente invención pueden tener propiedades ópticas y de contracción mejoradas, como se describe con más detalle más adelante.

10 Los polímeros producidos mediante un proceso de una realización de la descripción pueden usarse en una amplia variedad de productos y aplicaciones de uso final. Los polímeros producidos incluyen polietileno lineal de baja densidad, plastómeros, polietilenos de alta densidad, polietilenos de baja densidad, polipropileno y copolímeros de polipropileno. Los polímeros pueden estar compuestos, al menos parcialmente, de buteno, etileno y otros monómeros de olefina que tienen de 2 a 20 átomos de carbono. Por ejemplo, los polímeros pueden ser copolímeros de buteno y etileno, o terpolímeros de buteno, etileno y otros monómeros de olefina.

15 Los polímeros, típicamente polímeros basados en etileno, tienen una densidad en el intervalo de 0,90 g/cm³ a 0,97 g/cm³, preferiblemente en el intervalo de 0,90 g/cm³ a 0,965 g/cm³, más preferiblemente en el intervalo de 0,90 g/cm³ a 0,96 g/cm³, incluso más preferiblemente en el intervalo de 0,905 g/cm³ a 0,95 g/cm³, aún más preferiblemente en el intervalo de 0,910 g/cm³ a 0,945 g/cm³, y lo más preferiblemente mayor que 0,915 g/cm³ a aproximadamente 0,935 g/cm³. La resistencia en estado fundido de los polímeros producidos usando el catalizador de la invención es preferiblemente mayor que 4 cN, preferiblemente mayor que 5 cN y, preferiblemente menor que 10 cN. Para los fines de esta solicitud de patente y las reivindicaciones adjuntas, la resistencia en estado fundido se mide con un reómetro capilar (RHEO-TESTER™ 1000, Goettfert, Rock Hill, SC) junto con el aparato de resistencia en estado fundido Goettfert Rheotens (RHEOTENS™ 71.97). Un cordón de polímero fundido extrudida de la boquilla capilar se sujeta entre dos ruedas contrarrotatorias en el aparato. La velocidad de recogida aumenta a una aceleración constante de 12 mm/s², que está controlada por el programa WinRHEO™ proporcionado por Goettfert. La fuerza de tracción máxima (en unidades de cN) alcanzada antes de que el hilo se rompa o comience a mostrar resonancia de estiramiento se determina como la resistencia en estado fundido. La temperatura del reómetro se establece en 190°C. El cilindro tiene un diámetro de 12 mm. La boquilla capilar tiene una longitud de 30 mm y un diámetro de 2 mm. El polímero fundido se extruye desde la boquilla a una velocidad de pistón de 0,49 mm/s. El cizallamiento aparente para la masa fundida en el troquel es, por lo tanto, 70 segundos⁻¹ y la velocidad a la salida de la boquilla es de 17,5 mm/s. La distancia entre la salida de la boquilla y el punto de contacto de la rueda debe ser de 125 mm. Los polímeros de las formas de realización de la presente invención tienen una combinación de adelgazamiento por cizallamiento excepcionalmente alto para extrusión, excelente propiedad óptica de película y excelente rendimiento de contracción. Históricamente, HD-LDPE es la única familia de productos que tiene la mayoría de estos atributos. Sin embargo, la claridad de HP-LDPE es muy inferior a los polímeros de las formas de realización de la presente invención. ZN-LLDPE convencionales carecen de la mayoría de estos atributos. Algunos productos de proceso fácil (es decir, MWD muy amplio) de procesos en fase gaseosa y/o en suspensión, son típicamente muy pobres en propiedades ópticas. La propiedad de contracción de estos productos convencionales también es en cierto modo insuficiente para la aplicación por contracción. Se encontró que (C₄H₈)Si(C₅Me₄)(C₅H₄)ZrMe₂ es muy eficaz para reducir la turbidez de la película de diversos LLDPE (especialmente para un polímero elaborado con (1,3-Me, n-Bu-Cp)₂ZrCl₂ como catalizador y para un polímero elaborado usando (C₅H₄-CH₂CH₂CH₃)₂Hf(CH₃)₂).

40 Como se muestra en la Figura 2, los polímeros de las formas de realización de la presente descripción exhibieron un comportamiento de endurecimiento por deformación bajo el flujo extensional uniaxial transitorio, similar al HP-LDPE. Como se muestra en la Tabla 5, los polímeros de las formas de realización de la presente invención tienen MFR amplio (más de 100), que es un indicador de buena procesabilidad. Las películas de estos productos tienen contracción TD comparable o mejor que HP-LDPE, propiedades ópticas similares a HP-LDPE y resistencia al impacto de dardo significativamente mejor que HP-LDPE y LLDPE. En comparación con un proceso de polimerización de etileno a alta presión, un reactor en fase gaseosa también tiene el beneficio adicional de un menor costo y, en general, una mayor capacidad.

50 El endurecimiento por deformación a 150°C del Ejemplo comparativo A (ExxonMobil LD103.09, de Exxon Mobil Chemical Company, Houston, TX) y el Ejemplo 5 se muestran respectivamente en las Figuras 1 y 2. Las siguientes dos referencias describen el endurecimiento por deformación de poliolefinas y el ensayo para medir la misma: "Strain hardening of various polyolefins in uniaxial elongation flow", The Society of Rheology, Inc. J. Rheol. 47(3), 619-630 (2003); y "Measuring the transient extensional rheology of polyethylene melts using the SER universal testing platform", The Society of Rheology, Inc. J. Rheol. 49(3), 585-606 (2005).

Ensayo de contracción RETRAMAT

El ensayo de contracción RETRAMAT utilizada en este documento se basa en NFT 54-125 y ASTM D 2838-95, procedimiento A. Los métodos DIN 53-369 e ISO/DIS 14616 solo cubren la medición de la fuerza de contracción, pero no dan pautas sobre la medición simultánea de porcentajes de contracción. El método ASTM cubre la determinación de la tensión de contracción plástica y las características de contracción relacionadas, fuerza y orientación de contracción liberan la tensión de la película termocontraíble de menos de 800 µm de espesor, mientras que la probeta está totalmente limitada para contraerse cuando se calienta. El método NFT 54-125 cubre todo el proceso de contracción, tanto el plástico como el proceso de contracción térmica.

El método usado en este documento consiste en exponer dos muestras de película a una temperatura determinada, durante un tiempo determinado, y enfriarlas a temperatura ambiente, simulando lo que sucede dentro de una instalación de contracción. Para cada muestra de ensayo, se preparan un mínimo de 10 tiras de ± 150 mm de longitud y 15 mm de anchura para MD y TD en un cortador de muestras. Se aplican adhesivos Retramat en los bordes de la muestra para que el área de contracción de la muestra de ensayo mida exactamente 100 mm de longitud. La temperatura del horno es de 190°C y la duración de cierre es de 45 segundos. Durante el ensayo, una de las muestras está conectada a un transductor de fuerza, mientras que la otra está conectada a un transductor de desplazamiento. Un termopar permite hacer un seguimiento de la temperatura a unos pocos milímetros del centro de la muestra. Los 3 parámetros (fuerza - desplazamiento - temperatura) se muestran continuamente en el Retramat y se registran en un PC de laboratorio.

Los polímeros producidos por el proceso de la descripción pueden tener una distribución de peso molecular, una relación de peso molecular promedio en peso a peso molecular promedio en número (M_w/M_n) de más de 1,5 a aproximadamente 15, particularmente de más de 2 a aproximadamente 10, más preferiblemente de más de aproximadamente 2,5 a menos de aproximadamente 8, y lo más preferiblemente de 3,0 a 8.

En una realización preferida, los polímeros de la presente descripción tienen una M_z/M_w mayor o igual que 3, preferiblemente mayor que 3. M_z es el peso molecular promedio z. En otra realización preferida, los polímeros de la invención tienen una M_z/M_w de mayor o igual a 3,0 a aproximadamente 4. Aún en otra realización preferida, la M_z/M_w está en el intervalo de más de 3 a menos de 4.

Los polímeros de la presente descripción en una realización tienen un índice de fluidez (MI) o (I_2) medido por ASTM-D-1238-E en el intervalo de 0,01 dg/min a 1000 dg/min, más preferiblemente de aproximadamente 0,01 dg/min a aproximadamente 100 dg/min, incluso más preferiblemente de aproximadamente 0,01 dg/min a aproximadamente 50 dg/min, incluso más preferiblemente de aproximadamente 0,01 dg/min a aproximadamente 10 dg/min, y lo más preferiblemente de aproximadamente 0,05 dg/min a aproximadamente 10 dg/min.

Los polímeros de la descripción en una realización tienen una relación de índices de fluidez (I_{21}/I_2) (I_2 se mide por ASTM-D-1238-F) igual o mayor que $49,011 \times \text{MI}^{(-0,4304)}$; más preferiblemente igual o mayor que $57,18 \times \text{MI}^{(-0,4304)}$; como se muestra en la Figura 3.

En ciertas formas de realización, los polímeros que se describen en el presente documento pueden tener una distribución de composición estrecha caracterizada porque el valor de T75-T25 es inferior a 25, preferiblemente inferior a 20, más preferiblemente inferior a 15 y lo más preferiblemente inferior a 10, donde T25 es la temperatura a la que se obtiene el 25% del polímero eluido y T75 es la temperatura a la que se obtiene el 75% del polímero eluido en un experimento TREF como se describe en el presente documento. Los datos de TREF-LS informados aquí se midieron usando un instrumento TREF de tamaño analítico (Polymerchar, España), con una columna de la siguiente dimensión: diámetro interno (ID) 7,8 mm y diámetro externo (OD) 9,53 mm y una longitud de columna de 150 mm. La columna se llenó con perlas de acero. Se cargaron 0,5 ml de una solución de polímero al 6,4% (p/v) en ortodichlorobenceno (ODCB) que contenía 6 g de BHT/4 l en la columna y se enfriaron desde 140°C hasta 25°C a una velocidad de enfriamiento constante de 1,0°C/min. Posteriormente, se bombeó ODCB a través de la columna a un caudal de 1,0 ml/min, y la temperatura de la columna se incrementó a una velocidad de calentamiento constante de 2°C/min para eluir el polímero.

Como se muestra a continuación en la Tabla 3, las películas de formas de realización de la invención poseen buenas propiedades ópticas y de contracción. Por ejemplo, las películas pueden tener una o más de las siguientes propiedades: una tensión de contracción plástica MD $\leq$ aproximadamente 0,08 MPa; una contracción Retramat en superficie $> 60\%$; una claridad $\geq 60\%$; una turbidez interna normalizada $\leq 1,0\%/mil$; una turbidez $< 20\%$; una turbidez $< 12\%$; y una turbidez $< 8,8\%$.

Los polímeros de la descripción pueden mezclarse y/o coextrudirse con cualquier otro polímero. Ejemplos no limitativos de otros polímeros incluyen polietilenos lineales de baja densidad producidos mediante catálisis convencional de Ziegler-Natta y/o metaloceno, elastómeros, plastómeros, polietileno de alta densidad y baja presión, polietilenos de alta densidad, polipropilenos y similares.

Los polímeros producidos por el proceso de la descripción y sus mezclas son útiles en operaciones de conformado tales como extrusión y coextrusión de película, lámina y fibra, así como moldeo por soplado, moldeo por inyección y moldeo rotativo. Las películas incluyen películas sopladas o coladas formadas por extrusión en monocapa, coextrusión

o laminación, útiles como manguitos retráctiles, envoltura retráctil, retractilado de paquetes, película transparente, película estirable, películas de sellado, películas orientadas, envases para aperitivos, bolsas resistentes, bolsas de comestibles, envases de alimentos cocinados y congelados, envases médicos, revestimientos industriales, membranas, etc., en aplicaciones de contacto con alimentos y sin contacto con alimentos. Las fibras incluyen operaciones de hilado por fusión, hilado en solución y fibra soplada por fusión para usar en forma tejida o no tejida para hacer filtros, telas para pañales, prendas médicas, geotextiles, etc. Los artículos extrudidos incluyen tubos flexibles médicos, revestimientos de cables y alambres, geomembranas y cubiertas para estanques. para Los artículos moldeados incluyen construcciones de una o varias capas en forma de botellas, depósitos, artículos huecos grandes, recipientes de comida rígidos y juguetes, etc.

10 Ejemplos

Debe entenderse que, aunque la invención se ha descrito junto con las formas de realización específicas de la misma, la descripción anterior pretende ilustrar y no limitar el alcance de la invención. Otros aspectos, ventajas y modificaciones serán evidentes para los expertos en la técnica a los que pertenece la invención.

Por lo tanto, los siguientes ejemplos se presentan para proporcionar a los expertos en la técnica una descripción completa y una descripción de cómo preparar y usar los compuestos de la invención, y no pretenden limitar el alcance de lo que los inventores consideran como su invento

En todos los ejemplos siguientes, el metilalumoxano (MAO) usado fue una solución de MAO al 30 por ciento en peso en tolueno (típicamente 13,5% en peso de aluminio y 28,2% en peso de MAO por RMN) disponible de Albemarle Corporation (Baton Rouge, LA). Se usó sílice Davison 948 deshidratada a 600°C (gel de sílice) y está disponible de W.R. Grace, Davison Chemical Division (Baltimore, MD). Se usaron disolventes anhidros sin oxígeno. La síntesis de $(\text{CH}_2)_4\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)(\text{C}_5\text{H}_5)\text{ZrMe}_2$ se describe en la patente de Estados Unidos número 6,388,155.

Preparación de $(\text{CH}_2)_4\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)(\text{C}_5\text{H}_5)\text{ZrMe}_2$

Se añadió lentamente una solución 1,6 M de metil litio y éter (184 ml, 0,294 mol) a una mezcla agitada de $(\text{CH}_2)_4\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)(\text{C}_5\text{H}_5)\text{ZrCl}_2$ (60 g, 0,139 mol) y éter (600 ml) en un matraz de 2 l. Después de agitar durante 4 h, el éter se eliminó lentamente con una purga de N_2 y luego se extrajeron los sólidos restantes con cloruro de metileno. El disolvente se eliminó para dar el producto (41 g, 0,105 mol).

Preparación de estearato de aluminio mezclado con Snowtex™

Se cargó un vaso de precipitados de 4 litros con estearato de aluminio (200 g) de Crompton Corporation (ahora Chemtura Corporation, Middlebury, CT), una suspensión al 30% en peso de Snowtex™ IPA-ST-ZL en isopropanol (164 g) de Nissan Chemical Industries Inc. (Houston, TX) y metanol (300 ml). La suspensión se agitó a temperatura ambiente durante 2 horas, luego se secó hasta un lodo con una purga de nitrógeno. Se aplicaron vacío y calor (108°C) durante dos días para eliminar el disolvente residual. Los sólidos se trituraron y tamizaron a través de un tamiz de malla N° 25 para dar el adyuvante de flujo Snowtex™ al 20% en peso (Nissan Chemical Industries Inc., Houston, TX) como un polvo fino.

Preparación del catalizador A

Se añadió sílice Crosfield ES757 (741 g) (INEOS Silicas Limited, Warrington, Reino Unido), deshidratada a 600°C, a una mezcla agitada (agitador cónico mecánico superior) de tolueno (2 l) y una solución al 30% en peso de metil aluminoxano en tolueno (874 g, 4,52 mol). La sílice se capturó con tolueno (200 ml), luego se calentó la mezcla hasta 90°C durante 3 h. Posteriormente, los volátiles se eliminaron mediante la aplicación de vacío y calor suave (40°C) durante la noche, luego se dejó enfriar el sólido hasta temperatura ambiente. A una suspensión agitada de estos sólidos y tolueno (3 l), se añadió lentamente una solución de $(\text{CH}_2)_4\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)(\text{C}_5\text{H}_5)\text{ZrMe}_2$ (16,8 g, 43,0 mmol) y tolueno (1 l) durante un período de 3 h. Después de 3 h más, los volátiles se eliminaron mediante aplicación de vacío y calor suave (40°C) durante la noche, luego se dejó enfriar el sólido hasta temperatura ambiente. Este catalizador se mezcló en seco brevemente con una mezcla de 20% en peso de Snowtex™ y 80% en peso de estearato de aluminio (7,5% en peso de aditivo total).

Preparación del catalizador B

Se añadió sílice Crosfield ES70 (741 g), (INEOS Silicas Limited, Warrington, Reino Unido), deshidratada a 600°C, a una mezcla agitada (agitador cónico mecánico superior) de tolueno (2 l) y una solución al 30% en peso de metil aluminoxano en tolueno (874 g, 4,52 mol). La sílice se capturó con tolueno (200 ml), luego se calentó la mezcla hasta 90°C durante 3 h. Posteriormente, los volátiles se eliminaron mediante la aplicación de vacío y calor suave (40°C) durante la noche, luego se dejó enfriar el sólido hasta temperatura ambiente. A una suspensión agitada de estos sólidos y tolueno (3 l), se añadió lentamente una solución de $(\text{CH}_2)_4\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)(\text{C}_5\text{H}_5)\text{ZrMe}_2$ (16,8 g, 43,0 mmol) y tolueno (1 l) durante un período de 3 h. Después de 3 h más, los volátiles se eliminaron mediante la aplicación de vacío y calor suave (40°C) durante la noche, luego se dejó enfriar el sólido hasta temperatura ambiente. Los sólidos se mezclaron en seco brevemente con 82,48 g de una mezcla de 20% en peso de SnowTex y 80% en peso de estearato de aluminio.

Preparación de metil aluminoxano soportado en sílice (SMAO)

En un procedimiento típico, se añadió sílice (741 g), deshidratada a 600°C, a una mezcla agitada (agitador cónico mecánico superior) de tolueno (2 l) y una solución al 30% en peso de metil aluminoxano en tolueno (874 g, 4,52 mol). La sílice se capturó con tolueno (200 ml), luego se calentó la mezcla hasta 90°C durante 3 h. Posteriormente, los volátiles se eliminaron mediante la aplicación de vacío y calor suave (40°C) durante la noche, luego se dejó enfriar el sólido hasta temperatura ambiente.

Preparación de catalizador C

A una suspensión de 4,5 mmol/g de metil aluminoxano soportado sobre sílice Davison 948, deshidratada a 600°C, (40 g) y pentano (300 ml) agitada con un agitador superior, se añadió lentamente una solución de $(\text{CH}_2)_4\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)(\text{C}_5\text{H}_5)\text{ZrMe}_2$ (670 mg, 1,72 mmol) y tolueno. Después de agitar 18 h, la mezcla se filtró y se secó.

Polimerización con catalizador C

Estos catalizadores se probaron en un reactor continuo de fase gaseosa de lecho fluidizado con un diámetro nominal del reactor de 35,56 cm (14"), un peso promedio del lecho de aproximadamente 1900 g, velocidad del gas de aproximadamente 0,4877 m/s (1,6 pies/s), velocidad de producción de aproximadamente 500 g/h. El reactor se hizo funcionar a una presión de 2,1 MPa (300 psig), de los cuales el etileno era el 35% en moles. El resto del gas estaba constituido por hidrógeno, 1-hexeno y nitrógeno como se indica en la Tabla 3.

Tabla 3. Condiciones de polimerización

Catalizador	Catalizador C
ID LGPR	71-2005
Conc. H_2 (molppm)	945
Conc. Hexeno (% mol)	0,444
Temperatura del reactor (°C)	79
Productividad (g/gh)	721
Número de volúmenes de lecho	9,8

Ejemplos 1 y 2

Los polímeros de los Ejemplos 1 y 2 se prepararon a partir de monómeros de etileno y buteno-1 en un reactor de lecho fluidizado continuo en fase gaseosa a escala piloto usando CAT A. El reactor se hizo funcionar a 70°C y 1,19 MPa (170 psi) de presión parcial de etileno. El lecho fluidizado estaba compuesto de gránulos de polímero y el peso promedio del lecho era de aproximadamente 44,3 a 77,1 kg (100 a 170 libras). Durante la reacción, se añadió diestearato de aluminio al reactor como una suspensión al 20% en peso en aceite mineral a concentraciones de resina de 6 y 17 ppm en peso (partes por millón en peso). Las condiciones para preparar polímeros de los Ejemplos 1 y 2 se enumeran en la Tabla 4.

Tabla 4. Condiciones de polimerización de los Ejemplos 1 y 2.

Condición	Condiciones para el polímero Ejemplo 1	Condiciones para el polímero Ejemplo 2
Temperatura del reactor (°C)	70	70
Presión parcial de etileno (MPa (psi))	1,19 (170)	1,19 (170)
Relación molar H_2/C_2	0,00289	0,00413
Relación molar C_4/C_2	0,036	0,039

Los gránulos del reactor de los Ejemplos 1 y 2 se mezclaron en seco con aditivos antes de ser combinados en una extrusora de un solo tornillo Davis-Standard de 6,35 cm (2,5") equipada con pasadores de mezcla y granuladora subacuática a una velocidad de producción de aproximadamente 45,4 kg/g (100 lb/h). Los gránulos combinados de Ejemplos 1 y 2 se extrudieron a película en una línea Gloucester de 6,35 cm (2,5") con una matriz oscilante de 15,24 cm (6") y un anillo de aire de Future Design Inc. (Mississauga, Ontario, Canadá). La velocidad de producción fue de aproximadamente 68 kg/h (150 lb/h) 1,4 kg/h/cm (8 lb/h-pulgada den circunferencia de la boquilla) y el espacio libre de la boquilla fue de 1143 μm (45 milésimas de pulgada). El calibre de la película fue de 25,4 μm (1 milésima de pulgada) y la relación de soplado (BUR) varió de 2,5 a 3,5. La altura de la línea de congelación (FLH) fue típicamente de 50,8 a 61 cm (20 a 24"). La temperatura de la matriz era de aproximadamente 199°C (390°F).

La Tabla 5 compara las propiedades de los polímeros de los Ejemplos 1 y 2 con las propiedades de los siguientes polímeros de referencia: Borealis Borstar FB2230 (Borealis A/S, Viena, Austria). Dow DNDA7340 Cr (The Dow Chemical Company, Midland, MI). Dow DYNH-1 (The Dow Chemical Company, Midland, MI). ExxonMobil LD103.09 (de Exxon Mobil Chemical Company, Houston, TX). Las películas de referencia se prepararon en condiciones similares en la misma línea de película.

5

Tabla 5: Propiedades de los polímeros de los Ejemplos 1 y 2 y polímeros de referencia

	Unidades	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Borealis Borstar FB2230	Dow DNDA7340	Dow DYNH-1	ExxonMobil LD103.09	Polímero producido usando $\text{Me}_2\text{Si}(\text{H}_4\text{In})_2\text{ZrCl}_2$ como catalizador	Polímero producido usando $\text{Me}_2\text{Si}(\text{H}_4\text{In})_2\text{ZrCl}_2$ como catalizador
Densidad	g/cm ³	0,9215	0,9220	0,9232	0,9230	0,9195	0,9202	0,9194	0,927
I_2 (MI)	g/10 min	0,21	0,79	0,24	0,57	2,04	1,06	0,94	0,59
I_{21} (FI)	g/10 min	32,4	66,3	23,3	45,2	102,7	59,4	35,8	29,4
MFR	-	157	84	97	79	50	56	38	50
M_n	-	22301	20381	9460	10310	14750	17730	24563	30699
M_w	-	93130	73968	192800	89730	89840	116410	97355	107489
M_z	-	226153	166365		336880	268560	318880	208826	248888
MWD (PDI) (M_w/M_n)	-	4,2	3,6	20,4	8,7	6,1	6,6	4,0	3,5
LCB (g' promedio Vis. promedio)		0,6	0,70	~1,0	0,97	0,41	0,37	0,99	0,98
LCB (g' a MW 100000)		0,9	0,90	-	0,96	0,48	0,46	1,00	1,00
LCB (g' a MW 500000)		0,71	0,74	-	0,98	0,25	0,25	0,89	0,89
Espacio libre de la boquilla	μm (mil)	1143 (45), 1143 (45)	1143 (45), 1143 (45)		1270 (50)	1143 (45), 1143 (45)	1143 (45)		762 (30), 1524 (60)
BUR	-	2,5, 3,2	2,5,3,2		2,5	2,5, 3,5	2,5		3,5, 2,5
Calibre	μm (mil)	53,85 (2,12), 53,09 (2,09)	49,78 (1,96), 53,09 (2,09)	-	49,53 (1,95)	50,04 (1,97), 50,29 (1,98)	50,04 (1,97)		52,07(2,05), 52,83 (2,08)
Turbidez	%	11,9,6	6,3, 6,7		29,7	8,1, 7,54	11,3		10,7, 13,5
Turbidez interna	%	1,20, 1,02	1,75, 1,94		2,23	1,09, 1,37	0,70		2,99, 3,27
Turbidez interna normalizada	%/μm (mil)	0,57, 0,49	0,89, 0,93		1,14	0,55, 0,69	0,36		1,46, 1,57
Claridad	%	59, 62	74, 70		1	36, 54	31		67, 66
Contracción Retramat en MD	%	64, 60	66, 60		75	75, 71	79		52, 64
Contracción Retramat en TD	%	5,0, 19,3	-7,5, 4,3		-10,8	-12,5, 3,3	2,8		4,5, -15,0
Contracción Retramat en superficie	%	65, 68	63, 62		72	72, 72	79		54, 59
Tensión de contracción plástica en MD	MPa	0,080, 0,074	0,065, 0,046		0,155	0,095, 0,083	0,167		0,029, 0,046
Tensión de contracción térmica en MD	MPa	0,548, 1,099	0,891, 1,074		rotura	0,697, 0,939	0,921		1,213, 1,216
Tensión de contracción térmica en TD	MPa	0,952, 1,110	1,008, 0,984		0,000	0,500, 0,761	0,708		1,335, 0,246
Resistencia en estado fundido	cN	6,9	4,7	11,2	9,8	12,8	19,5		5,7
Endurecimiento por deformación	-	No	Si	No	No		Si		
T75		83	81,6	95,1	90,3			81,6	88,2
T25		75,5	73,2	68,3	65,9			75,3	83,6
T75-T25		7,5	8,4	26,8	24,4			6,3	4,6

Ejemplo 3: CAT B

Como se muestra en este ejemplo, un polímero de una realización de la invención puede mejorar las propiedades ópticas de otros polímeros LLDPE cuando se combina como un componente minoritario. En este ejemplo, se mezcló un polímero de una realización de esta invención al 10% (en peso) del producto final usando una disposición de mezcla en línea en una línea de película Battenfeld Gloucester (Gloucester, MA). En esta disposición, los componentes de la mezcla se pesaron por separado de acuerdo con la proporción de la mezcla y se añadieron a una cámara de mezcla, donde los componentes se mezclaron por agitación antes de descargarlos en una tolva de alimentación por encima de la extrusora. La línea estaba equipada con una extrusora de tornillo simple de 6,35 cm (2,5"), una matriz oscilante de 15,24 cm (6") y un anillo de aire de Future Design Inc. (Mississauga, Ontario, Canadá). La velocidad de producción fue de 1,4 (kg/g) (151 lb/h) (8 lb/h-pulgada de circunferencia de la boquilla) y el espacio libre de la boquilla fue de 1143 μm (45 mil). El calibre de la película fue de 25,4 μm (1 mil) y la BUR se mantuvo constante a 2,5. La FLH era típicamente de 20 a 24 ". La temperatura de la matriz era de 390 ° F. La Tabla 6 muestra estas mejoras de turbidez para diferentes mezclas.

Tabla 6: Mejoras de turbidez para LLDPE al que se añadió 10% en peso $(\text{C}_4\text{H}_8)_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)(\text{C}_5\text{H}_4)\text{ZrMe}_2$ de producto catalizado - meter unidades internacionales en esta tabla.

Catalizador	Calibre medio μm ((mil))	Turbidez de película (%)	Turbidez interna (%)	Desgarro en MD (g/ μm) ((g/mil))	Desgarro en TD (g/ μm) ((g/mil))	Producción específica (g/(kw-h)) ((lb/hp-h))
100% $(1,3\text{-Me, n-Bu-Cp})_2\text{ZrCl}_2$	24,638 (0,97)	19,6	1,54	9,52 (244)	13,85 (355)	6849,2 (11,26)
90% $(1,3\text{-Me, n-Bu-Cp})_2\text{ZrCl}_2$ / 10% $(\text{C}_4\text{H}_8)_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)(\text{C}_5\text{H}_4)\text{ZrMe}_2$	24,638 (0,97)	3,4	0,97	9,28 (238)	18,80 (482)	7366,2 (12,11)
100% LD103.09	24,892 (0,98)	11,0	2,27	14,86 (381)	22,97 (588)	8996,4 (14,79)
90% LD103.09/ 10% $(\text{C}_4\text{H}_8)_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)(\text{C}_5\text{H}_4)\text{ZrMe}_2$	25,146 (0,99)	9,7	1,94	10,69 (274)	25,35 (650)	8619,3 (14,17)
100% $(\text{C}_5\text{H}_4\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2\text{Hf}(\text{CH}_3)_2$	24,638 (0,97)	25,1	2,46	9,67 (248)	15,17 (389)	8899,1 (14,63)
90% $(\text{C}_5\text{H}_4\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2\text{Hf}(\text{CH}_3)_2$ / 10% $(\text{C}_4\text{H}_8)_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)(\text{C}_5\text{H}_4)\text{ZrMe}_2$	25,4 (1,00)	7,2	1,92	9,32 (239)	19,07 (489)	9154,6 (15,05)
100% $(\text{C}_5\text{H}_4\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2\text{Hf}(\text{CH}_3)_2$	24,892 (0,98)	11,5	2,24	11,86 (304)	16,58 (425)	7676,5 (12,62)
90% $(\text{C}_5\text{H}_4\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2\text{Hf}(\text{CH}_3)_2$ / 10% $(\text{C}_4\text{H}_8)_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)(\text{C}_5\text{H}_4)\text{ZrMe}_2$	25,4 (1,00)	6,5	1,79	9,32 (239)	20,44 (524)	7974,5 (13,11)
100% $(\text{C}_4\text{H}_8)_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)(\text{C}_5\text{H}_4)\text{ZrMe}_2$	25,146 (0,99)	8,7	0,84	0,98 (25)	12,64 (324)	13035,4 (21,43)

Este polímero tiene una densidad de 0,9220 gramos/ cm^3 , un MI (I_2) de 0,76 gramos/10 min y una MFR de 99,3. Se preparó usando CAT B en condiciones similares a las de los Ejemplos 1 y 2.

Cuando un polímero de una realización de la invención se mezcla con otros polímeros LLDPE como un componente minoritario, además del beneficio de mejorar las propiedades ópticas del polímero base, el polímero también mejora su resistencia al desgarro en TD mientras que mantiene en su mayor parte su resistencia al desgarro en MD sin cambios o causa pérdidas insignificantes o pequeñas. En contraste, cuando se mezclan estos LLDPE con HP-LDPE para mejorar las propiedades ópticas, la pérdida de tenacidad es drástica. Además, la combinación de tales polímeros también mejora el rendimiento de extrusión de los polímeros base, como lo indica el aumento en la producción específica (g/(kw-h) ((lb/hp-h))), lo que hace que el proceso de extrusión sea más eficiente energéticamente.

Ejemplo 4

Se prepararon polímeros a partir de monómeros de etileno (C_2) y de buteno-1 (C_4) en un reactor de lecho fluidizado continuo en fase gaseosa a escala piloto usando $(\text{CH}_2)_4\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)(\text{C}_5\text{H}_5)\text{ZrMe}_2$ (CAT A). El reactor se hizo funcionar a temperaturas de 70°C y 85°C, y presiones parciales de etileno de 1,19 y 1,54 MPa (170 y 220 psi). El lecho fluidizado

estaba compuesto de gránulos de polímero y el peso promedio del lecho fue de aproximadamente 45,4 a 77,1 kg (100 a 170 libras). Durante la reacción, se añadió diestearato de aluminio al reactor como una suspensión al 20% en peso en aceite mineral a concentraciones de resina de 6 y 24 ppm en peso (partes por millón de peso). Se cambió la concentración de comonomero en el reactor; su efecto sobre el producto se registró y se muestra a continuación en las Tablas 9 y 9.

Para fines comparativos, se generó un polímero usando $\text{Me}_2\text{Si}(\text{H}_4\text{In})_2\text{ZrCl}_2$ como catalizador. El reactor estuvo funcionando a 85°C y 1,54 MPa (220 psi) de presión parcial de etileno. La concentración de comonomero, buteno-1, se cambió de aproximadamente 1,4% en moles a aproximadamente 4,6% en moles, con el resto de parámetros del proceso mantenidos constantes. El índice de fluidez (MI o I_2) del producto solo cambió de aproximadamente 2,0 a 0,9 g/10min.

Tabla 7. Cambio de MI usando $\text{Me}_2\text{Si}(\text{H}_4\text{In})_2\text{ZrCl}_2$ como catalizador (comparativo)

Tiempo (h)	Temperatura del reactor (°C)	Presión parcial de etileno ((MPa) (psi))	Relación H ₂ /C ₂	Etileno (% mol)	Buteno-1 (% mol)	Relación C ₄ /C ₂	I ₂ producto (g/10min)	Densidad del producto (g/cm ³)
1	84,97	1,54 (220,29)	0,0003	65,51	1,40	0,0213	1,67	0,9230
2	84,99	1,55 (221,24)	0,0003	65,69	1,35	0,0206		
3	85,02	1,54 (219,73)	0,0003	65,34	1,33	0,0204		
4	84,98	1,53 (218,62)	0,0003	64,97	1,32	0,0204	1,93	0,9226
5	85,00	1,55 (221,23)	0,0003	65,64	1,32	0,0201		
6	84,99	1,55 (221,28)	0,0003	65,68	1,36	0,0206		
7	85,00	1,54 (220,17)	0,0003	65,51	1,41	0,0215	2,06	0,9330
8	85,03	1,54 (219,94)	0,0003	65,35	1,41	0,0215		
9	85,00	1,53 (218,70)	0,0003	65,04	1,40	0,0216		
10	84,98	1,53 (218,86)	0,0003	64,99	1,40	0,0216	1,90	0,9341
11	84,99	1,55 (221,53)	0,0003	65,75	1,41	0,0214		
12	85,01	1,55 (221,14)	0,0002	65,72	1,41	0,0215		
13	84,98	1,54 (220,57)	0,0002	65,60	1,41	0,0215	1,73	0,9347
14	85,06	1,53 (219,04)	0,0002	65,05	1,41	0,0217		
15	85,02	1,53 (218,27)	0,0002	64,89	1,41	0,0218		
16	85,01	1,53 (218,05)	0,0002	64,88	1,40	0,0216	1,54	0,9341
17	84,97	1,55 (220,70)	0,0002	65,39	1,42	0,0216		
18	85,04	1,55 (220,92)	0,0002	65,51	1,61	0,0245		
19	84,95	1,55 (220,91)	0,0002	65,46	1,26	0,0192	1,39	0,9333

Tiempo (h)	Temperatura del reactor (°C)	Presión parcial de etileno ((MPa) (psi))	Relación H ₂ /C ₂	Etileno (% mol)	Buteno-1 (% mol)	Relación C ₄ /C ₂	I ₂ producto (g/10min)	Densidad del producto (g/cm ³)
20	85,08	1,53 (218,27)	0,0002	64,79	1,96	0,0301		
21	84,93	1,53 (217,84)	0,0002	64,77	2,30	0,0356		
22	84,84	1,57 (224,06)	0,0002	66,23	2,92	0,0439	1,31	0,9311
23	85,30	1,55 (220,91)	0,0002	65,44	3,42	0,0522		
24	84,91	1,53 (218,60)	0,0002	64,52	3,97	0,0610		
25	84,84	1,54 (220,58)	0,0002	65,72	4,47	0,0681	1,17	0,9255
26	85,38	1,54 (219,43)	0,0002	65,24	4,55	0,0698		
27	84,85	1,51 (216,03)	0,0002	64,27	4,62	0,0720		
28	84,99	1,56 (223,20)	0,0002	66,08	4,53	0,0682	0,94	0,9195
29	84,99	1,55 (221,31)	0,0002	65,95	4,59	0,0696		
30	84,96	1,55 (222,07)	0,0002	65,90	4,58	0,0693		
31	85,07	1,54 (219,31)	0,0002	65,36	4,59	0,0704	0,85	0,9182
32	84,92	1,55 (220,94)	0,0002	65,73	4,55	0,0693		
33	85,01	1,55 (220,87)	0,0003	65,73	4,60	0,0699		
34	84,99	1,54 (220,55)	0,0003	65,54	4,58	0,0698	0,93	0,9180

Se usó (CH₂)₄Si(C₅Me₄)(C₅H₅)ZrMe₂ (CAT A) para producir copolímero de etileno (C₂) y buteno-1 (C₄) en un reactor de lecho fluidizado continuo en fase gaseosa a escala piloto. La temperatura del reactor fue de 70°C y la presión parcial de etileno del reactor era de aproximadamente 1,05 MPa (150 psi). La concentración de comonómero, buteno-1, cambió de aproximadamente 1,3% en moles a aproximadamente 0,7% en moles, con el resto de parámetros del proceso mantenidos constantes. Los resultados se muestran en la Tabla 8. El índice de fluidez (MI o I₂) del producto cambió significativamente de aproximadamente 5 a 20 g/10 min.

Tabla 8. Cambio de MI utilizando (CH₂)₄Si(C₅Me₄)(C₅H₅)ZrMe₂ (CAT A) como catalizador

Tiempo (h)	Temperatura del reactor (°C)	Presión parcial de etileno ((MPa) (psi))	Relación H ₂ /C ₂	Etileno (% mol)	Buteno-1 (% mol)	Relación C ₄ /C ₂	I ₂ producto (g/10min)
1	66,89	1,04 (149,11)	0,0031	44,57	1,34	0,0301	
2	36,35	1,06 (150,87)	0,0030	45,07	1,33	0,0298	4,98
3	51,15	1,08 (154,37)	0,0029	45,52	1,31	0,0287	
4	70,12	1,02 (146,13)	0,0028	43,18	0,93	0,0214	

ES 2 784 439 T3

Tiempo (h)	Temperatura del reactor (°C)	Presión parcial de etileno ((MPa (psi)))	Relación H ₂ /C ₂	Etileno (% mol)	Buteno-1 (% mol)	Relación C ₄ /C ₂	I ₂ producto (g/10min)
5	70,00	1,05 (149,45)	0,0027	44,24	0,52	0,0119	
6	69,98	1,08 (154,75)	0,0030	45,82	0,53	0,0115	
7	69,97	1,06 (151,98)	0,0029	45,12	0,55	0,0120	
8	69,96	1,06 (151,65)	0,0029	45,06	0,56	0,0124	3,33
9	70,02	1,06 (151,81)	0,0029	45,03	0,60	0,0132	
10	70,02	1,06 (151,62)	0,0029	45,00	0,61	0,0137	
11	70,01	1,05 (149,30)	0,0029	44,26	0,62	0,0141	
12	70,02	1,03 (146,60)	0,0030	43,60	0,63	0,0143	
13	69,99	1,03 (147,00)	0,0029	43,66	0,59	0,0136	
14	70,02	1,04 (148,02)	0,0029	43,90	0,57	0,0131	6,14
15	70,04	1,04 (148,15)	0,0029	43,95	0,58	0,0132	
16	70,04	1,03 (147,77)	0,0028	43,84	0,70	0,0160	
17	69,97	1,04 (148,89)	0,0028	44,00	0,70	0,0160	
18	70,00	1,05 (149,86)	0,0029	44,43	0,71	0,0159	
19	70,02	1,05 (149,44)	0,0029	44,29	0,71	0,0160	
20	70,00	1,05 (149,48)	0,0029	44,37	0,71	0,0159	16,41
21	70,01	1,05 (150,06)	0,0029	44,47	0,70	0,0158	
22	70,02	1,05 (149,90)	0,0029	44,52	0,71	0,0159	
23	70,04	1,05 (150,04)	0,0029	44,60	0,71	0,0159	19,70
24	69,99	1,05 (149,73)	0,0029	44,43	0,72	0,0161	
25	70,02	1,04 (148,84)	0,0028	44,18	0,76	0,0170	
26	70,01	1,05 (149,56)	0,0027	44,26	0,86	0,0193	19,98

Este experimento se repitió una vez más, también usando (CH₂)₄Si(C₅Me₄)(C₅H₅)ZrMe₂ (CAT A) como catalizador, pero en condiciones de reactor algo diferentes. La temperatura del reactor fue la misma a 70°C, pero la presión parcial de etileno del reactor fue de 1,19 MPa (170 psi) y la relación H₂/C₂ fue de aproximadamente 0,0040. El reactor estuvo produciendo constantemente un producto con índice de fluidez de aproximadamente 1,0 (g/10 min) durante un período prolongado de tiempo antes de que la concentración de comonómero, buteno-1, cambiara de aproximadamente 2,0% en moles a aproximadamente 0,55% en moles, con el resto de parámetros del proceso mantenidos constantes. Los

resultados se muestran en la Tabla 9. El índice de fluidez (MI o I₂) del producto cambió drásticamente de 1,0 a más de 100 g/10 min. Este nivel de cambio es muy significativo e inesperado de otros catalizadores de metalloceno como Me₂Si(H₄In)₂ZrCl₂ dado en el ejemplo comparativo.

Tabla 9. Cambio de MI utilizando (CH₂)₄Si(C₅Me₄)(C₅H₅) ZrMe₂ (CAT A) como catalizador en condiciones de reacción algo diferentes

5

Tiempo (h)	Temperatura del reactor (C)	Presión parcial de etileno ((MPa (psi))	Relación H ₂ /C ₂	Etileno (% mol)	Buteno-1 (% mol)	Relación C ₄ /C ₂	I ₂ producto (g/10min)	Densidad del producto (g/cm ³)
1	69,99	1,17 (166,90)	0,0043	49,63	1,97	0,0398	1,06	0,9217
2	69,96	1,19 (169,27)	0,0041	50,25	1,94	0,0387		
3	69,99	1,20 (170,68)	0,0042	50,58	1,92	0,0379		
4	70,02	1,20 (171,23)	0,0042	50,76	1,91	0,0375	0,89	0,9217
5	70,05	1,19 (169,96)	0,0042	50,42	1,88	0,0372		
6	70,04	1,18 (168,85)	0,0042	50,11	1,87	0,0372		
7	69,97	1,19 (169,91)	0,0042	50,23	1,88	0,0373	0,95	0,9217
8	70,02	1,19 (169,44)	0,0042	50,38	1,87	0,0372		
9	70,04	1,17 (167,54)	0,0042	49,88	1,85	0,0374		
10	70,00	1,18 (169,18)	0,0042	50,22	1,88	0,0374	0,95	0,9219
11	70,10	1,18 (167,89)	0,0042	49,95	1,95	0,0391		
12	69,97	1,18 (168,13)	0,0042	50,00	1,96	0,0392		
13	70,01	1,19 (169,57)	0,0041	50,31	1,96	0,0389	0,97	0,9221
14	69,96	1,19 (170,48)	0,0042	50,53	1,98	0,0391		
15	70,02	1,19 (170,09)	0,0042	50,50	1,97	0,0390		
16	70,01	1,18 (168,75)	0,0042	50,22	1,96	0,0391	0,88	0,9216
17	69,99	1,20 (170,69)	0,0042	50,63	1,98	0,0390		
18	70,01	1,19 (170,48)	0,0042	50,60	1,98	0,0390		
19	69,99	1,19 (170,17)	0,0042	50,49	1,98	0,0390	0,83	0,9213
20	70,03	1,19 (169,57)	0,0042	50,39	1,97	0,0391		
21	70,01	1,18 (168,50)	0,0041	50,10	1,95	0,0389		
22	70,00	1,19 (170,52)	0,0041	50,56	1,97	0,0389	0,80	0,9209

ES 2 784 439 T3

Tiempo (h)	Temperatura del reactor (C)	Presión parcial de etileno ((MPa (psi))	Relación H2/C2	Etileno (% mol)	Buteno-1 (% mol)	Relación C4/C2	I ₂ producto (g/10min)	Densidad del producto (g/cm ³)
23	69,97	1,19 (169,99)	0,0041	50,61	1,97	0,0391		
24	69,94	1,20 (171,83)	0,0041	51,08	1,99	0,0389		
25	69,99	1,21 (172,83)	0,0041	51,10	2,00	0,0389	0,78	0,9204
26	70,04	1,19 (169,70)	0,0042	50,63	1,98	0,0392		
27	69,98	1,19 (170,21)	0,0042	50,44	1,98	0,0391		
28	70,02	1,19 (169,22)	0,0042	50,27	1,96	0,0390	0,77	0,9208
29	70,01	1,19 (169,60)	0,0041	50,39	1,81	0,0361		
30	69,95	1,20 (170,91)	0,0040	50,78	0,91	0,0180		
31	69,99	1,20 (171,78)	0,0039	50,92	0,59	0,0116	0,91	0,9221
32	70,02	1,19 (169,48)	0,0039	50,38	0,57	0,0113		
33	70,02	1,18 (167,94)	0,0038	50,05	0,57	0,0114		
34	70,09	1,18 (168,98)	0,0037	50,14	0,55	0,0110	2,56	0,9266
35	69,91	1,19 (170,01)	0,0037	50,81	0,54	0,0106		
36	70,01	1,20 (172,03)	0,0039	51,18	0,55	0,0108		
37	69,98	1,19 (170,23)	0,0040	50,80	0,54	0,0107	14,07	0,9359
38	70,03	1,19 (169,92)	0,0040	50,87	0,56	0,0110		
39	70,00	1,19 (169,47)	0,0040	50,55	0,55	0,0109		
40	70,00	1,19 (170,20)	0,0040	50,74	0,55	0,0108	51,41	0,9408
41	70,00	1,19 (170,15)	0,0040	50,75	0,56	0,0110		
42	70,01	1,19 (169,70)	0,0040	50,66	0,56	0,0111		
43	70,00	1,19 (169,36)	0,0040	50,56	0,56	0,0111	84,96	0,9432
44	69,95	1,20 (171,02)	0,0040	50,94	0,56	0,0109		
45	69,96	1,21 (172,51)	0,0041	51,32	0,57	0,0111		
46	69,98	1,21 (172,44)	0,0042	51,36	0,57	0,0112	129,30	0,9454

Ejemplo 5

Cuando se somete a extensión uniaxial, la viscosidad extensional de un polímero aumenta con la velocidad de deformación. La viscosidad extensional uniaxial transitoria de un polímero lineal puede predecirse como es conocido por los expertos en la técnica. El endurecimiento por deformación se produce cuando el polímero se somete a una extensión uniaxial y la viscosidad extensional transitoria aumenta más de lo que se predice a partir de la teoría viscoelástica lineal. El índice de endurecimiento por deformación, como se define aquí, es la relación de la viscosidad extensional uniaxial transitoria teóricamente predicha en la medición de la viscosidad extensional, es decir, Índice de endurecimiento por deformación = $\eta_E^{+obs}(e = 3) / \eta_E^{+pred}(e = 3)$.

Las Figuras 1 y 2 muestran el endurecimiento por deformación a 150°C de copolímeros de etileno/hexeno de una realización de la presente invención preparada usando un reactor de fase gaseosa a escala de laboratorio y CAT C como catalizador (Ejemplo 5 y Figura 2). Esto se compara con ExxonMobil LD103.09 (de ExxonMobil Chemical Company, Houston, TX) (Figura 1). Las muestras se combinaron en un sistema Haake PolyLab (Thermo Fisher Scientific, Inc., Waltham, MA) y se soplaron en películas en un sistema de combinación Haake-Brabender (Thermo Fisher Scientific, Inc., Waltham, MA). En las Figuras 1 y 2, la deformación, $e = 3$, está dividida en el tiempo 3s por la velocidad de deformación. Los datos del Ejemplo 5 se muestran en la Tabla 10.

Tabla 10. Endurecimiento por deformación de los polímeros del Ejemplo 5 (Figura 2)

Velocidad de deformación	Deformación	Predicho	Medido	Índice de endurecimiento por deformación
10 s ⁻¹	3	19221,60	71170,00	3,70
1 s ⁻¹	3	73299,80	184900,00	2,52
0,1 s ⁻¹	3	205483,68	547000,00	2,66

En una realización de la invención, el polímero exhibe un índice de endurecimiento por deformación mayor que 2, o mayor que 2,5, o aproximadamente 2,5 a aproximadamente 3,7.

La Figura 3 es un gráfico de MFR frente a MI para polímeros de formas de realización de la presente invención (usando (C₄H₈)Si(C₅Me₄)(C₅H₄)ZrMe₂ como catalizador) y polímeros comparativos. Como se ve en esta figura, los polímeros de las formas de realización de la presente invención satisfacen las siguientes relaciones: MFR > (49,011 x MI^(-0,4304)) y MFR > (57,18 x MI^(-0,4304)).

La Fig. 4 es un gráfico de la retracción Retramat frente a la tensión plástica en MD para películas preparadas a partir de polímeros de formas de realización de la presente invención (usando (C₄H₈)Si(C₅Me₄)(C₅H₄)ZrMe₂ como catalizador) incluyendo los Ejemplos 1 y 2, y películas comparativas. Como se ve en esta figura, las películas de las formas de realización de la presente invención generalmente tienen una contracción Retramat en superficie de más del 60% y una tensión plástica en MD de menos de aproximadamente 0,08 MPa.

La figura 5 es un gráfico de $g'_{promedio}$ frente al peso molecular para polímeros de formas de realización de la presente invención (usando (C₄H₈)Si(C₅Me₄)(C₅H₄)ZrMe₂ como catalizador) y polímeros comparativos. Como se ve en esta figura, los polímeros de las formas de realización de la presente invención satisfacen las siguientes relaciones: $0,5 \leq g'_{promedio} \leq 0,9$ y $M_w/M_n \leq 4,6$.

Las frases, a menos que se especifique lo contrario, “consiste esencialmente en” y “que consiste esencialmente en” no excluyen la presencia de otras etapas, elementos o materiales, ya sea, específicamente mencionados en esta memoria descriptiva o no, como tales etapas, elementos, o materiales, no afectan las características básicas y novedosas de la invención, además, no excluyen las impurezas normalmente asociadas con los elementos y materiales usados.

En aras de la simplicidad, solo se describen explícitamente en este documento ciertos intervalos. Sin embargo, pueden combinarse intervalos de cualquier límite inferior con cualquier límite superior para referirse a un intervalo no expresado explícitamente, así como, pueden combinarse intervalos de cualquier límite inferior con cualquier otro límite inferior para referirse a un intervalo no explícitamente referido, del mismo modo, pueden combinarse intervalos de cualquier límite superior con cualquier otro límite superior para referirse a un intervalo no explícitamente referido. Además, dentro de un intervalo se incluye cada punto o valor individual entre sus puntos finales, aunque no se haga referencia explícitamente. Así, cada punto o valor individual puede servir como su propio límite inferior o superior combinado con cualquier otro punto o valor individual o cualquier otro límite inferior o superior, para referirse a un intervalo no referido explícitamente.

REIVINDICACIONES

1. Una película que comprende una composición de polietileno que comprende monómeros de etileno y buteno, teniendo la película una turbidez <8,8%, determinada según la norma ASTM D-1003, teniendo la composición de polietileno un índice de ramificación de cadena larga de: $0,5 < g' \text{ promedio} < 0,9$ como se describe en el párrafo de [0091] de la descripción; una velocidad de flujo del fundido (MFR) de $>(49,011 \times MI^{(-0,4304)})$ determinada según la norma ASTM D-1238-F, donde MI es el Índice de Fluidez determinado según la norma ASTM-D-1238-E; y una Mw/Mn de $\leq 4,6$.
2. La película de la reivindicación 1, donde la composición de polietileno tiene una MFR $> (57,18 \times MI^{(-0,4304)})$.
3. La película de la reivindicación 1 o 2, donde la composición de polietileno tiene una densidad de 0,910 a 0,945 g/cm³ determinada según la norma ASTM-D1505.
4. La película de la reivindicación 1 o 2, donde la composición de polietileno tiene una densidad de 0,915 a 0,935 g/cm³ determinada según la norma ASTM-D1505.
5. La película de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la composición de polietileno comprende como monómeros etileno, buteno y otro monómero de olefina que tiene de 2 a 30 átomos de carbono.

15

FIG. 1

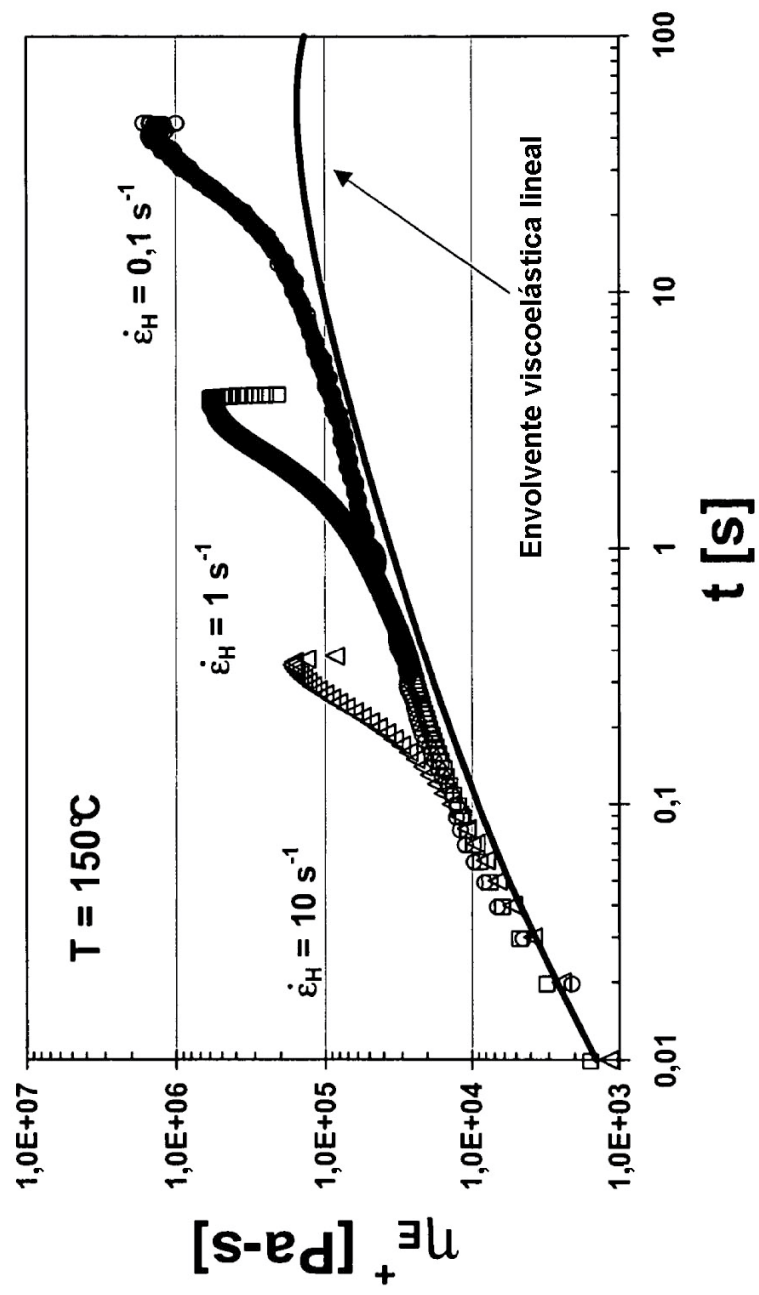


FIG. 2

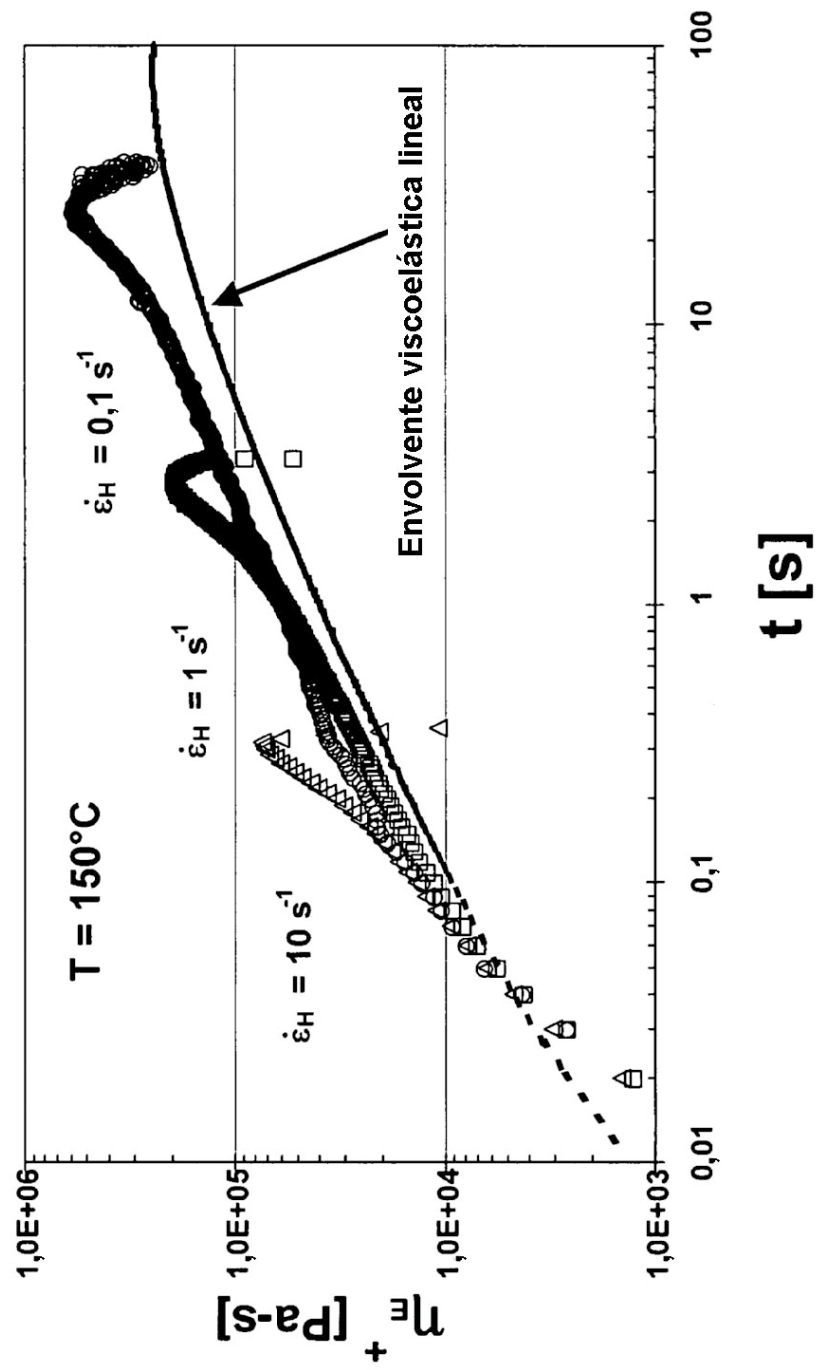


FIG. 3

MFR v. MI

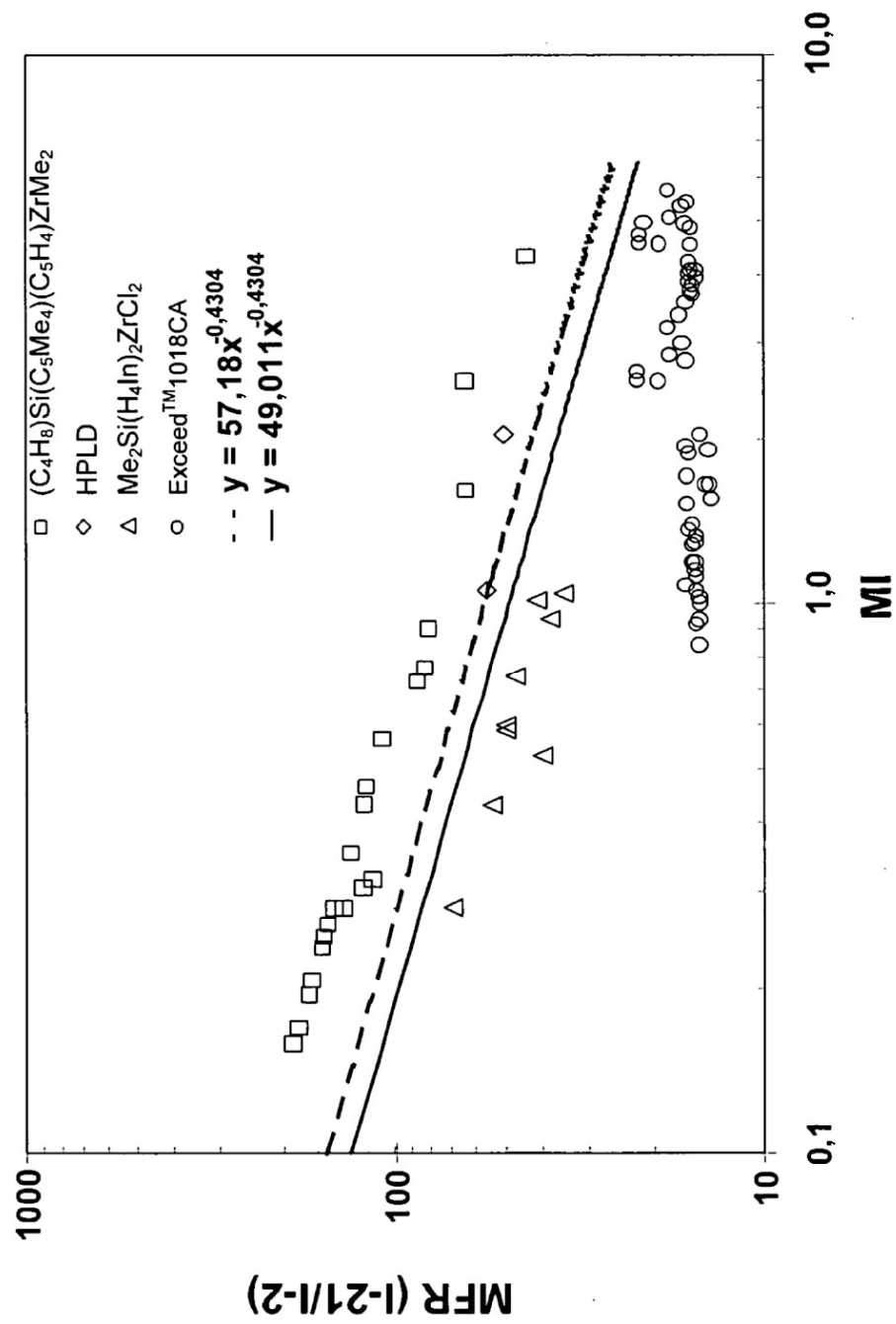


FIG. 4

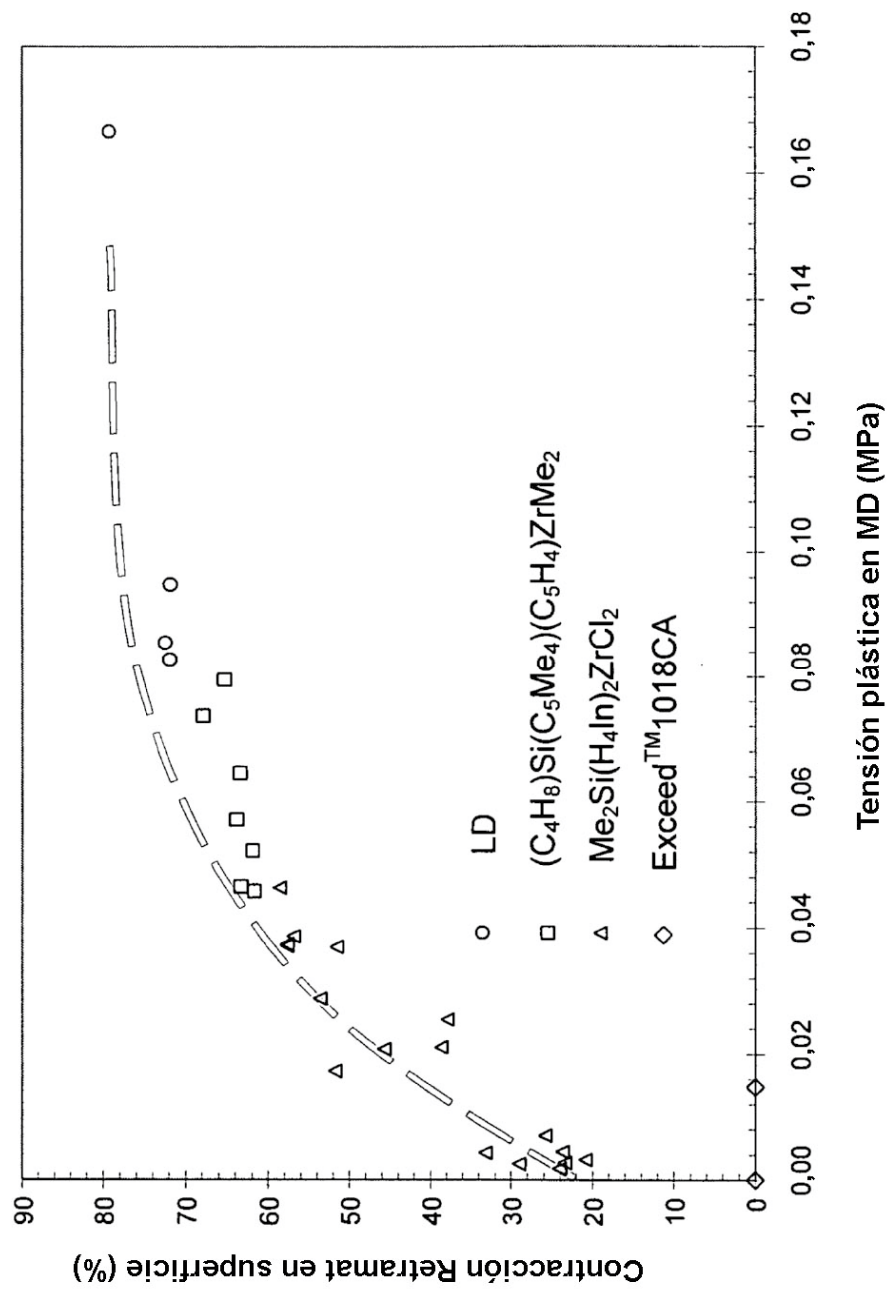


FIG. 5

