(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **3 022 957**

(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 19195229 (0)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.02.2025 EP 3597294**

(54) Título: **Composiciones de polietileno que tienen propiedades mejoradas**

(30) Prioridad:

22.10.2007 US 999902 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
29.05.2025

(73) Titular/es:

UNIVATION TECHNOLOGIES, LLC (100.00%)
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:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

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

Composiciones de polietileno que tienen propiedades mejoradas

Campo de la invención

Esta exposición se refiere generalmente a composiciones de polietileno. La invención se refiere a procesos de polimerización que utilizan catalizadores de metaloceno con puente para producir composiciones de polietileno.

Antecedentes de la invención

La procesabilidad es la capacidad de procesar y formar económicamente un polímero de manera uniforme. La procesabilidad implica elementos tales como la facilidad con la que fluye el polímero, la resistencia a la fusión y si el extrudido está o no libre de distorsión. Los polietilenos catalizados con metaloceno típicos (mPE) son algo más difíciles de procesar que los polietilenos de baja densidad (LDPE) fabricados en un proceso de polimerización a alta presión. Generalmente, los mPE requieren más potencia motora y producen presiones de extrusor más altas para igualar la velocidad de extrusión de los LDPE. Los mPE típicos también tienen una menor resistencia a la fusión que, por ejemplo, afecta negativamente a la estabilidad de las burbujas durante la extrusión de películas sopladas, y son propensos a la fractura por fusión a tasas de cizallamiento comerciales. Por otro lado, sin embargo, los mPE presentan propiedades físicas superiores en comparación con los LDPE.

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

Tradicionalmente, los catalizadores de metaloceno producen polímeros que tienen una distribución de peso molecular estrecha. Los polímeros de distribución de peso molecular estrecha tienden a ser más difíciles de procesar. Cuanto más amplia sea la distribución de peso molecular del polímero, más fácil será procesar el polímero. Una técnica para mejorar la procesabilidad de los mPE consiste en ampliar la distribución de peso molecular (MWD) de los productos mezclando dos o más mPE con pesos moleculares significativamente diferentes, o cambiando a un catalizador de polimerización o una mezcla de catalizadores que produzcan polímeros con MWD amplias.

En la técnica, se ha demostrado que las características específicas de los compuestos catalizadores de metaloceno producen polímeros que son más fáciles de procesar. Por ejemplo, la patente US-5.281.679 explica compuestos catalizadores de metaloceno donde el ligando es sustituido con un sustituyente que tiene un átomo de carbono secundario o terciario para producir polímeros con una distribución de peso molecular más amplia. La patente US-5.470.811 describe el uso de una mezcla de catalizadores de metaloceno para producir polímeros de fácil procesamiento. La patente US-5.798.427 también aborda la producción de polímeros que tienen una procesabilidad mejorada usando un compuesto catalizador de metaloceno donde los ligandos son ligandos de indenilo específicamente sustituidos.

La patente US-6.339.134 (Crowther y col.) y la patente US-6.388.115 (Crowther y col.) describen un compuesto catalizador de metaloceno representado por la fórmula $L^AL^BMQ_n$, donde MQ_n puede ser, entre otras cosas, dicloruro de circonio, y L^A y L^B pueden ser, entre otras cosas, anillo(s) o sistema(s) de anillos abiertos, acíclicos o condensados tales como ligandos de ciclopentadienilo o ligandos de tipo ciclopentadienilo no sustituidos o sustituidos, sustituidos con heteroátomos y/o heteroátomos que contienen ligandos de tipo ciclopentadienilo. El ligando Q incluye radicales hidrocarbilo que tienen desde 1 a 20 átomos de carbono.

La publicación de PCT con núm. WO 03/064433 ("Holtcamp") se refiere a compuestos activadores de catalizadores 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 tales compuestos activadores pueden usarse para activar composiciones catalizadoras de metaloceno. Una de estas composiciones de catalizador es dimetilo de ciclotetrametilensilil(tetrametilciclopentadienil)(ciclopentadienil)circonio ("(C_4H_8) $Si(C_3Me_4)(C_3H_4)ZrMe_2$").

La patente US-2005/049140 A1 se refiere a sistemas de catalizadores activados a partir de complejos de dialuminoxano sustituidos.

Resumen de la invención

La invención es según las reivindicaciones adjuntas. Esta invención se refiere a procesos de polimerización que utilizan catalizadores de metaloceno con puente para producir composiciones de polietileno que tienen propiedades mejoradas.

En la presente memoria, pero no dentro del alcance de la invención, se expone una composición de polietileno que tiene: 0,5 ≤ g'_{med} ≤ 0,9; MFR > (49,011 x $MI^{(-0,4104)}$); y M_w/M_n ≤ 4,6. Las siguientes características pueden estar presentes.

La composición de polietileno puede tener una o más de las siguientes características: 0,55 ≤ g'_{med} ≤ 0,85; 0,6 ≤ g'_{med} ≤ aproximadamente 0,8; 0,6 ≤ g'_{med} ≤ aproximadamente 0,7; MFR > (57,18 x $MI^{(-0,4304)}$) aproximadamente 2,0 ≤ M_w/M_n ≤ aproximadamente 4,2; 0,75 ≤ g' con un peso molecular de 100 000 ≤ 0,95; 0,5 ≤ g' con un peso molecular de 500 000 ≤ 0,85; un valor T75-T25 igual o inferior a aproximadamente 25 (o igual o inferior a 10), en 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; un MI ≤ aproximadamente 1,0, o ≤ aproximadamente 0,8, o ≤ aproximadamente 0,6; un MFR de aproximadamente 50-150 a un MI de aproximadamente 1,0; una resistencia a la fusión de < 10 cN; una densidad de 0,910-0,945 g/cc o 0,915-0,935 g/cc; y un índice de endurecimiento por deformación superior a 2, o superior a 2,5, o de 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.

También se expone en la presente memoria, pero no dentro del alcance de la invención, una película que comprende una composición de polietileno descrita en la presente memoria. La película puede tener una o más de las siguientes características: una tensión de contracción plástica en la DM ≤ aproximadamente 0,08 MPa; una contracción de área en Retramat > 60 %; una transparencia ≥ 60 %; una turbidez interna normalizada ≤ 1,0 % /0,0254 mm (1,0 %/mil); una turbidez < 20 % o < 12 %; o < 8,8 %.

También se expone en la presente memoria, pero no dentro del alcance de la invención, una película que comprende una composición de polietileno, teniendo la película una turbidez < 8,8 %; una transparencia ≥ aproximadamente 60 %; la composición de polietileno que tiene: 0,5 ≤ g'_{med} ≤ 0,9 y un MFR > (49,011x $MI^{(-0,4304)}$). Tal película puede tener una de las dos características siguientes: un Mw/Mn ≤ 4,6; y un MFR > (57,18 x $MI^{(-0,4304)}$).

También se expone en la presente memoria, pero no dentro del alcance de la invención, una película que comprende una composición de polietileno de baja densidad, teniendo la película: una contracción de área en Retramat > 60 %; una tensión plástica en la DM < aproximadamente 0,08 MPa; una turbidez < 20 %; y una transparencia ≥ 60 %.

En un aspecto de la invención, se proporciona un proceso en fase gaseosa para polimerizar una o más olefinas para producir la composición de polietileno descrita en la presente memoria, que comprende poner en contacto la olefina u olefinas, en condiciones de polimerización, con un sistema de catalizadores que comprende un compuesto catalizador de metaloceno con puente cíclico aquiral y un activador. El compuesto catalizador es $(C_4H_8)Si(C_5Me_4)(C_5H_4)ZrMe_2$. El soporte puede comprender sílice. El activador comprende 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 catalizadores se puede formar combinando primero el MAO y la sílice y, después, añadiendo a los mismos el $(C_4H_8)Si(C_5Me_4)(C_5H_4)ZrMe_2$. El proceso puede ser un proceso continuo en fase gaseosa. La relación comonómero/monómero en % molar utilizada en el proceso puede ser < 0,007.

Una composición como se describe en la presente memoria se puede utilizar, sola o en una mezcla, en una estructura monocapa o multicapa, en una de las siguientes aplicaciones, a manera de ejemplo: manga retráctil, aplicación de etiquetas, envoltura retráctil, envoltorio retráctil para lotes, invernadero, bolsa para cargas pesadas, envasado de alimentos, moldeo por inyección, moldeo por soplado y laminado.

Otros aspectos y características de la presente invención resultarán evidentes para los expertos en la técnica tras la revisión de la siguiente descripción de las realizaciones específicas de la invención.

Breve descripción de las figuras

Las realizaciones de la presente invención se describirán ahora, solo a manera de ejemplo, con referencia a las Figuras adjuntas, en donde:

Las Figuras 1 y 2 contienen gráficos del endurecimiento por deformación de un polímero HP-LDPE ExxonMobil LD103.09 fabricado usando $Me_2Si(H_4In)_2ZrCl_2$ como catalizador; y un polímero fabricado usando $(C_4H_8)Si(C_5Me_4)(C_5H_4)ZrMe_2$ como catalizador, respectivamente.

La Figura 3 es un gráfico de MFR vs. MI para los polímeros de las realizaciones de la presente invención y los polímeros comparativos.

La Figura 4 es un gráfico de la contracción de área en Retramat vs. la fuerza plástica en la DM para los polímeros de las realizaciones de la presente invención y los polímeros comparativos.

La Figura 5 es un gráfico de g' vs. peso molecular de los polímeros de las realizaciones de la presente invención y de los polímeros comparativos.

Descripción detallada

Antes de que se expongan y describan los presentes compuestos, componentes, composiciones y/o métodos, debe entenderse que, salvo que se indique lo contrario, la presente invención no se limita a compuestos, componentes, composiciones, reactantes, condiciones de reacción, ligandos, estructuras de metaloceno o similares, puesto que tales pueden variar, salvo que se indique lo contrario. También debe entenderse que la terminología utilizada en la presente memoria tiene el fin de describir realizaciones particulares solamente y no pretende ser limitativa.

También debe tenerse en cuenta que, como se usa en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones adjuntas, las formas en singular "un", uno", "una" y "el/la" incluyen referentes en plural salvo que se indique lo contrario. Por lo tanto, por ejemplo, la referencia a "un grupo saliente" como en un resto "sustituido con un grupo saliente" incluye más de un grupo saliente, de manera que el resto puede sustituirse 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 manera 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 utiliza en la presente memoria, todas las referencias a la tabla periódica de los Elementos y grupos de los mismos se refieren a la NUEVA NOTACIÓN publicada en HAWLEY'S CONDENSED CHEMICAL DICTIONARY, decimotercera edición, John Wiley & Sons, Inc., (1997) (reproducida allí con permiso de la IUPAC).

Compuestos catalíticos de metaloceno

Generalmente, los compuestos de tipo metaloceno y de catalizador de metaloceno incluyen compuestos intercalados medios y completos que tienen uno o más unidos a al menos un átomo de metal. Se describen compuestos de metaloceno típicos generalmente como que contienen uno o más ligandos y uno o más grupos salientes unidos a al menos un átomo de metal. En una realización preferida, al menos uno tiene un enlace η a un átomo de metal, lo más preferiblemente un enlace η^5 al átomo de metal.

Los ligandos generalmente se representan por uno o más anillos o sistemas de anillos abiertos, acíclicos o condensados o una combinación de los mismos. Estos, preferiblemente anillos o sistemas de anillos, están compuestos típicamente por átomos seleccionados de entre los Grupos 13 a 16 átomos de la tabla periódica de los elementos, preferiblemente los átomos se seleccionan 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 o los anillos o sistemas de anillos están compuestos de átomos de carbono tales como, aunque no de forma limitativa, 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 de metal es seleccionado preferiblemente de entre 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 de los Grupos 4, 5 y 6, y lo más preferiblemente el metal de transición es del Grupo 4.

De acuerdo con la invención, el catalizador de metaloceno es dimetilo de ciclotetrametilensilil(tetrametilciclopentadienil)(ciclopentadienil)circonio. Se describen catalizadores adicionales de metaloceno con puente cíclico aquiral, pero no de acuerdo con la invención. Los compuestos catalizadores de metaloceno descritos en la presente memoria se representan mediante la fórmula:

$$L^AL^BMQ_n(I)$$

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. Los ligandos L^A y L^B, son anillo(s) o sistema(s) de anillos abiertos, acíclicos o condensados tales como ligandos de ciclopentadienilo o ligandos de tipo ciclopentadienilo no sustituidos o sustituidos, sustituidos con heteroátomos y/o heteroátomos que contienen ligandos de tipo ciclopentadienilo. Los ejemplos no limitativos de ligandos incluyen ligandos de ciclopentadienilo, ligandos de indenilo, ligandos de bencidenilo, ligandos de fluorenilo, ligandos de octahidrofluorenilo, ligandos de ciclooctatetraendiílo, ligandos de ciclopentaciclododeceno, ligandos de azenilo, ligandos de azuleno, ligandos de pentaleno, ligandos de fosfoílo, ligandos de pirrolilo, ligandos de pirozolilo, ligandos de carbazolilo, ligandos de borabenceno y similares, que incluyen 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 tener un enlace η a M, preferiblemente un enlace η^3 a M y, lo más preferiblemente, un enlace 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, junto con átomos de carbono para formar un anillo o sistema de anillos abierto, acíclico o preferiblemente fusionado, por ejemplo, un ligando auxiliar de heterociclopentadienilo. Otros ligandos L^A y L^B incluyen, aunque no de forma limitativa, amidas, fosfuros, alcóxidos, arilóxidos, imidas, carbolidas, borolidas, porfirinas, ftalocianinas, corrinas y otros poliazomacrociclos. Independientemente, cada L^A y L^B pueden ser del mismo o diferente tipo de ligando que está unido a M.

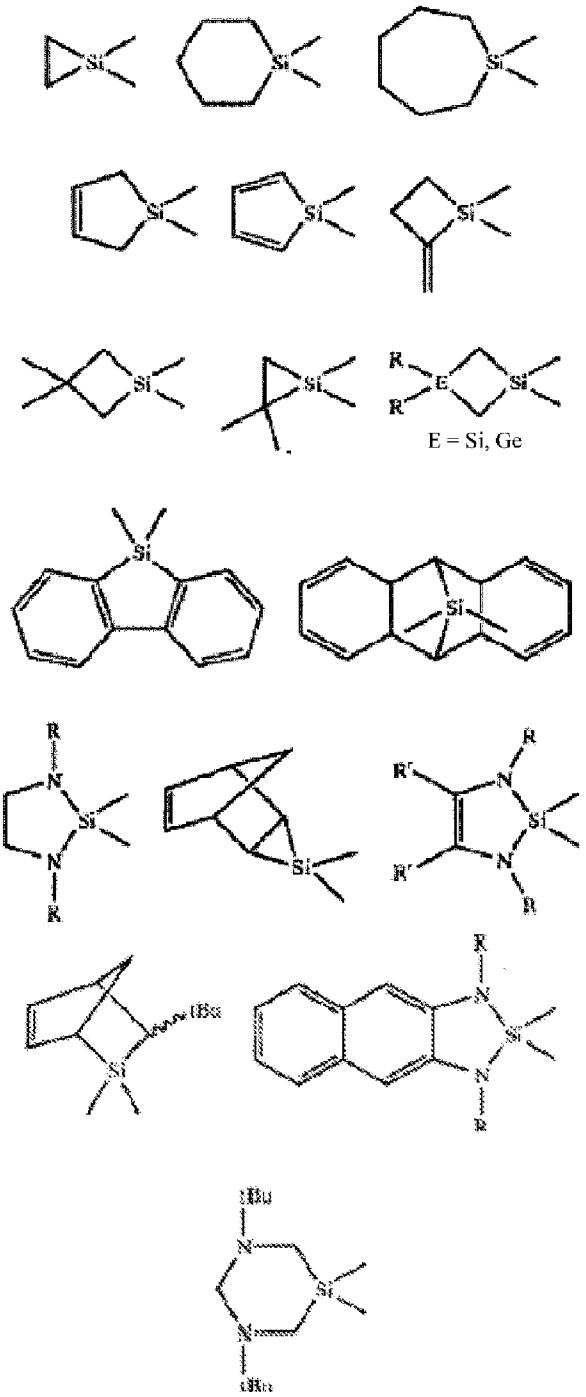
Independientemente, cada L^A y L^B puede estar no sustituido o sustituido con una combinación de grupos sustituyentes R. Los ejemplos no limitativos de grupos sustituyentes R incluyen uno o más del grupo seleccionado de hidrógeno, o radicales alquilo lineales, ramificados, o radicales alquenilo, radicales alquinilo, radicales cicloalquilo o radicales arilo, radicales acilo, radicales aroílo, radicales alcoxi, radicales ariloxi, radicales alquiltio, radicales dialquilamino, radicales alcoxicarbonilo, radicales ariloxicarbonilo, radicales carbamoílo, radicales alquil- o dialquil-carbamoílo, radicales aciloxi, radicales acilamino, radicales aroilamino, radicales alquileno lineales, ramificados o cíclicos, o una combinación de los mismos. Los ejemplos no limitativos de sustituyentes R de alquilo incluyen grupos metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, ciclopentilo, ciclohexilo, bencilo o fenilo y similares, que incluyen todos sus isómeros, por ejemplo, butilo terciario, isopropilo y similares. Otros radicales hidrocarbilo incluyen radicales organometaloides sustituidos con fluorometilo, fluoroetilo, difluoroetilo, yodopropilo, bromohexilo, clorobencilo e 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 de boro disustituidos que incluyen dimetilboro, por ejemplo; y radicales pnictógenos disustituidos, que incluyen dimetilamina, dimetilfosfina, difenilamina, metilfenilfosfina, radicales calcógenos, que incluyen metoxi, etoxi, propoxi, fenoxi, metilsulfuro y etilsulfuro. Los sustituyentes R no de hidrógeno incluyen los átomos de carbono, silicio, boro, aluminio, nitrógeno, fósforo, oxígeno, estaño, azufre, germanio y similares, que incluyen olefinas tales como, aunque no de forma limitativa, sustituyentes olefínicamente 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 sustituyente R, tal como 1-butanilo, puede formar un enlace sigma de carbono con el metal M.

Otros ligandos pueden estar unidos al metal M, tal como al menos un grupo saliente Q. Para los fines de esta memoria descriptiva de patente y las reivindicaciones adjuntas, el término "grupo saliente" es cualquier ligando que pueda extraerse de un compuesto catalizador de metaloceno para formar un catión catalizador de metaloceno capaz de polimerizar una o más olefinas. En una realización, Q es un ligando lábil a las monoaminas que tiene un enlace sigma con M. Dependiendo del estado de oxidación del metal, el valor de n es 0, 1 o 2, de modo que la fórmula (I) anterior representa un compuesto catalizador de metaloceno neutro. Los ejemplos no limitativos 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 forman una parte de un anillo o sistema de anillos condensado. Otros ejemplos de ligandos Q incluyen aquellos sustituyentes para R como se ha descrito anteriormente e incluyen radicales ciclobutilo, ciclohexilo, heptilo, tolilo, trifluorometilo, tetrametileno, pentametileno, metilideno, metoxi, etoxi, propoxi, fenoxi, bis(N-metilanilida), dimetilamida, dimetilfosfuro y similares.

Los compuestos catalizadores de metaloceno con puente expuestos en la presente memoria incluyen los de la fórmula (I) donde L^A y L^B están unidos entre sí 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 distintos de hidrógeno, preferiblemente más de 3 átomos de carbono que forman un anillo o sistema de anillos alrededor de al menos otro átomo del Grupo 13 a 16. Los ejemplos no limitativos de 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 anillos de A pueden sustituirse con sustituyentes como los definidos anteriormente para R.

Los ejemplos no limitativos de grupos puente cíclicos A incluyen ciclo-tri o tetraalquilensililo o incluyen grupos germilo ciclo-tri o tetraalquileno, por ejemplo, un grupo ciclotrimetilensililo o un grupo ciclotetrametilensililo.

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



En una realización preferida (pero no de acuerdo con la invención), los compuestos catalizadores de metaloceno incluyen dicloruro de ciclotrimetilensilil(tetrametilciclopentadienil)(ciclopentadienil)circonio, dicloruro de ciclotetrametilensilil(tetrametilciclopentadienil)(ciclopentadienil)circonio, dicloruro de ciclotrimetilensilil(tetrametilciclopentadienil)(2-metilindenil)circonio, dicloruro de ciclotrimetilensilil(tetrametilciclopentadienil)(3-metilciclopentadienil)circonio, dicloruro de ciclotrimetilensilil bis(2-metilindenil)circonio, dicloruro de ciclotrimetilensilil(tetrametilciclopentadienil)(2,3,5-trimetilciclopentadienil)circonio y dicloruro de ciclotrimetilensilil bis(tetrametilciclopentadienil)circonio. De acuerdo con la invención, el compuesto catalizador de metaloceno es dimetilo de ciclotetrametilensilil(tetrametilciclopentadienil)(ciclopentadienil)circonio.

También se describe en la presente memoria, el compuesto catalizador de metaloceno se representa por la fórmula:

$$(C_5H_{4-d}R_d)(R'A_xR')(C_5H_{4-d}R_d)M\ Qg_{-2}\ (II)$$

donde M es un metal de transición del Grupo 4, 5, 6, (C_5 H_4-d R_d) es un ligando ciclopentadienilo o ligando de tipo ciclopentadienilo no sustituido o sustituido 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 se unen para formar una parte de un anillo o sistema de anillos sustituido o no sustituido que tiene de 4 a 30 átomos de carbono, $R'A_xR'$ es un grupo puente cíclico, donde A es uno o más de, o una combinación de, carbono, germanio, silicio, estaño, fósforo o que forman un puente entre dos anillos (C_5 H_4-d R_d), y los dos R" forman un anillo o sistema de anillos cíclico con A; más particularmente, los ejemplos no limitativos del grupo puente cíclico A pueden estar representados por R'_2C,R'_2Si,R'_2Ge,R'P y R'B(E), donde E es una base de Lewis tal como fosfina o amina, donde los dos R se unen para formar un anillo o sistema de anillos. 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 con hidrocarbilo, organometaloide sustituido con hidrocarbilo, organometaloide sustituido con halocarbilo, donde los dos R" pueden unirse para formar un anillo o sistema de anillos que tiene de 2 a 100 átomos distintos de 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, lineal, cíclico o ramificado, hidrocarbilo 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 alquilideno o un ligando hidrocarbilo ciclometalado y otro ligando quelante aniónico divalente, donde g es un número entero que corresponde al estado de oxidación formal de M, y d es un número entero seleccionado de entre 0, 1, 2, 3 o 4 y que indica el grado de sustitución, x es un número entero de 1 a 4.

En una realización, los compuestos catalizadores de metaloceno con puente cíclico pueden ser aquellos en los que los sustituyentes R en los ligandos L^A y L^B, ($C_5H_{4-d}R_d$) 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, ($C_5H_{4-d}R_d$) de las fórmulas (I) y (II) son diferentes entre sí.

En una realización preferida, los ligandos de los compuestos catalizadores de metaloceno de las fórmulas (I) y (II) están sustituidos asimétricamente. En otra realización preferida, al menos uno de los ligandos L^A y L^B, ($C_5H_{4-d}R_d$) de las fórmulas (I) y (II) no está sustituido.

En una realización preferida, los ligandos de los compuestos catalizadores de metaloceno con puente cíclico son aquirales.

Otros compuestos catalizadores de metaloceno descritos en la presente memoria incluyen compuestos de tipo metaloceno de heteroátomos con puente cíclico y monoligando. Estos tipos de catalizadores y sistemas de catalizadores se describen, por ejemplo, en las patentes WO 92/00333, WO 94/07928, WO 91/04257, WO 94/03506, WO96/00244 y WO 97/15602, las patentes US-5.057.475, 5.096.867, 5.055.438, 5.198.401, 5.227.440 y 5.264.405 y EP-A-0 420 436. Otros compuestos catalizadores de metaloceno y sistemas de catalizadores útiles en la invención pueden incluir los descritos en las patentes US-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, WO 93/08221, WO 93/08199, WO 95/07140, WO 98/11144 y 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 expuesta en la presente memoria, el compuesto catalizador de metaloceno con puente cíclico se representa mediante la fórmula:

$$L^CATMQ_n$$

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 a M; A está unido a L y J; J es un ligando auxiliar de heteroátomos; y A es un grupo puente cíclico; Q es un ligando aniónico univalente; y n es el número entero 0,1 o 2. En la fórmula (III) anterior, L^C, A y J forman un sistema de anillos condensados. En una realización, L^C de la 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 expuesta en la presente memoria, el compuesto catalizador de metaloceno se representa mediante la fórmula:

$$(C_5\ H_{5-y-x}R_x)(R"A_yR")(JR'_{z-1-y})M(Q)_n(L')_w \qquad (IV)$$

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 está

representado por ($Cs\ H_{5-y-x}R_x$) y es un ligando como se ha descrito anteriormente. Para los fines de la fórmula (IV), R_O significa que no hay sustituyente. Más particularmente ($C_5\ H_{5-y-x}R_x$) es un anillo de ciclopentadienilo o un anillo o sistema de anillos 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 distintos de hidrógeno. Más particularmente, R es un radical hidrocarbilo o un radical hidrocarbilo 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 halógenos y mezclas de los mismos. Los grupos sustituyentes R también incluyen grupos sililo, germilo, amina e hidrocarbiloxi y mezclas de los mismos. También, 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, se unen para formar un anillo o sistema de anillos que tiene de 3 a 50 átomos, preferiblemente de 3 a 30 átomos de carbono. Este sistema de anillos 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 la fórmula (IV) es un ligando que contiene heteroátomos 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 periódica de los elementos. Preferiblemente, J es un átomo de nitrógeno, fósforo, oxígeno o azufre, siendo el nitrógeno el más preferido. 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 ha definido para R en la fórmula (I) anterior; la "y" es de 1 a 4, preferiblemente de 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), J de la fórmula (III) está representada por (JR'_{z-1-y}).

En la fórmula (IV) cada Q es, independientemente, cualquier ligando aniónico univalente tal 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 de esta manera un enlace η^3 a 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 la fórmula (IV) es un grupo 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. Los ejemplos no limitativos 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" corresponden a un anillo o sistema de anillos alrededor de A, teniendo las dos R" juntas de 3 a 100 átomos distintos de hidrógeno, preferiblemente de 3 a 50 átomos de carbono.

Opcionalmente, L' se asocia con la fórmula (IV), una base de Lewis tal como éter dietílico, cloruro de tetraetilamonio, tetrahidrofurano, dimetilanilina, anilina, trimetilfosfina, n-butilamina y similares; y w es un número de 0 a 3. De forma adicional, L' puede estar unido a cualquiera de R, R' o Q y n es 0, 1, 2 o 3.

Activadores y métodos de activación para compuestos catalizadores de metaloceno

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

Es bien conocido en la técnica que los aluminoxanos 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 contrasta con los dialuminoxanos que tienen una estructura específica. También es bien conocido que los aluminoxanos pueden contener alanos, R"3Al, que quedan de una reacción de hidrólisis incompleta.

Los compuestos catalizadores de metaloceno con puente cíclico descritos anteriormente se activan típicamente de diversas maneras para producir compuestos catalíticos que tienen un sitio de coordinación vacante que coordinará, insertará y polimerizará una o más olefinas.

Para los fines de esta memoria descriptiva de patente y de las reivindicaciones adjuntas, el término "activador" se define como cualquier compuesto, componente o método capaz de activar cualquiera de los compuestos catalizadores de metaloceno de la invención como se ha descrito anteriormente. Los activadores no limitativos, por ejemplo, pueden incluir un ácido de Lewis o un activador ionizante o activador iónico no coordinante o cualquier otro compuesto que incluya bases de Lewis, alquilos de aluminio, cocatalizadores de tipo convencional o un soporte activador y combinaciones de los mismos que puedan convertir un compuesto catalizador de metaloceno neutro en un catión de metaloceno catalíticamente activo. Está dentro del alcance de esta invención usar alumoxano o alumoxano modificado como activador, y/o también usar activadores ionizantes, neutros o iónicos, tales como tetrakis(pentafluorofenil)borato de tri(n-butil) amonio o un precursor metaloide de tris(perfluorofenil)borano o un precursor metaloide de tris(perfluoronaftil)borano, capaz de ionizar el compuesto catalizador de metaloceno neutro.

En una realización, también se contempla un método de activación que utiliza compuestos iónicos ionizantes que no contienen un protón activo, pero que son capaces de producir tanto un catión catalizador de metaloceno como un anión no coordinante, y se describe en las patentes EP-A-0 426 637, EP-A- 0 573 403 y la patente US-5.387.568.

Existe una variedad de métodos para preparar alumoxano y alumoxanos modificados, cuyos ejemplos no limitativos se describen en las patentes US-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, EP-A-0 561 476, EP-B1-0 279 586 y EP-A-0 594-218 y WO 94/10180.

Los compuestos ionizantes pueden contener un protón activo o algún otro catión asociado con, pero no coordinado a, o que solo se coordina de manera suelta con el ion restante del compuesto ionizante. Tales compuestos y similares se describen en las patentes P-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 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 US con n.º de serie 08/285,380, presentada el 3 de agosto de 1994.

Otros activadores incluyen los descritos en la patente WO 98/07515, tales como fluoroaluminato de tris(2',2"-nonafluorobifenilo). La invención también contempla combinaciones de activadores, por ejemplo, alumoxanos y activadores ionizantes en combinaciones, véanse, por ejemplo, las patentes WO 94/07928 y WO 95/14044, y las patentes US-5.153.157 y 5.453.410. La patente WO 98/09996 describe la activación de compuestos de catalizador de metaloceno con percloratos, peryodatos y yodatos que incluyen sus hidratos. Las patentes WO 98/30602 y WO 98/30603 describen el uso de litio (2,2'-bisfenil-ditrimetilsilicato). 4THF es un activador de un compuesto catalizador de metaloceno. Además, los métodos de activación tales como el uso de radiación (véase EP-B1-0 615 981), oxidación electroquímica y similares también se contemplan como métodos de activación para los fines de representar el compuesto de catalizador de metaloceno neutro o precursor a un catión de tipo metaloceno capaz de polimerizar olefinas.

La invención contempla además que otros catalizadores se puedan combinar con los compuestos catalizadores de metaloceno con puentes cíclicos.

Por ejemplo, véanse las patentes US-4.937.299, 4.935.474, 5.281.679, 5.359.015, 5.470.811 y 5.719.241.

En otra realización de la invención, pueden usarse uno o más compuestos de catalizador de metaloceno o sistemas de catalizadores junto con uno o más compuestos de catalizador o sistemas de catalizadores de tipo convencional o avanzados. Los ejemplos no limitativos de catalizadores mixtos y sistemas de catalizadores se describen en las patentes US-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 la patente WO 96/23010.

Método de soporte

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

Los términos "soporte" y "portador" se usan indistintamente y se refieren a 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 las mismas. Otros soportes útiles incluyen magnesia, titania, circonia, montmorillonita (EP-B1 0 511 665) y similares. También, pueden usarse combinaciones de estos materiales de soporte, por ejemplo, sílice-cromo, sílice-alúmina, sílice-titania y similares.

Se prefiere que el portador, lo más preferiblemente un óxido inorgánico, tenga un área de superficie en el intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 700 m^2/g, un volumen de poro en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 4,0 cc/g y un tamaño de partículas promedio en el intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 500 µm. Más preferiblemente, el área de superficie del portador está en el intervalo de aproximadamente 50 a aproximadamente 500 m^2/g, volumen de poro de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 3,5 cc/g y tamaño de partículas promedio desde aproximadamente 10 a aproximadamente 200 µm. Lo más preferiblemente, el área de superficie del portador está en el intervalo de aproximadamente 100 a aproximadamente

400 m^2/g, volumen de poro de aproximadamente 0,8 a aproximadamente 3,0 cc/g y tamaño de partículas promedio de aproximadamente 5 a aproximadamente 100 µm. El tamaño de poro promedio del portador de la invención tiene típicamente un tamaño de poro en el intervalo de desde 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 de catalizadores de metaloceno se describen en las patentes US-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, la solicitud de patente US con n.º 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 las patentes WO 95/32995, WO 95/14044, WO 96/06187 y WO 97/02297.

En una realización, los compuestos catalizadores de metaloceno con puentes cíclicos pueden estar depositados en los mismos o distintos soportes junto con un activador, o el activador puede estar usado en forma no soportada, o puede estar depositado en un soporte diferente de los compuestos catalizadores de metaloceno soportados o cualquier combinación de los mismos.

Existen diversos otros métodos en la técnica para soportar un sistema de catalizadores o compuesto catalizador de polimerización. Por ejemplo, el compuesto catalizador de metaloceno con puente cíclico puede contener un ligando unido a un polímero como se describe en las patentes US-5.473.202 y 5.770.755, el sistema de catalizadores de metaloceno puede estar secado por pulverización como se describe en la patente US-5.648.310, el soporte usado con el sistema de catalizadores de metaloceno con puente cíclico se funcionaliza como se describe en la patente EP-A-0 802 203, o se selecciona al menos un sustituyente o grupo saliente como se describe en la patente US-5.688.880.

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

Un método preferido para producir el sistema de catalizadores de metaloceno con puente cíclico soportado se describe a continuación y se describe en las patentes WO 96/00245 y WO 96/00243. En este método preferido, el compuesto catalizador de metaloceno con puente cíclico se suspende en un líquido para formar una solución de metaloceno 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 similares con los compuestos catalizadores y/o activadores de metaloceno con puente cíclico. En la realización más preferida, el líquido es un hidrocarburo alifático o aromático cíclico, lo más preferiblemente tolueno. El compuesto catalizador de metaloceno con puente cíclico y las soluciones activadoras se mezclan 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 de compuesto catalizador de metaloceno y la solución activadora o la solución de compuesto catalizador de metaloceno y solución activadora es inferior a 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 de 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 analizan en el volumen 1, Experimental Methods in Catalytic Research (Academic Press, 1968) (véanse específicamente las páginas 67-96). Este procedimiento preferido implica el uso de un aparato de BET clásico para la 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, No. 3, Analytical Chemistry 332-334 (marzo de 1956).

La relación molar del metal del componente activador con respecto al metal de los compuestos catalizadores de metaloceno con puente cíclico soportados está en el intervalo de entre 0,3:1 y 1000:1, preferiblemente de 20:1 a 800:1 y, lo más preferiblemente, de 50:1 a 500:1. Cuando el activador es un activador ionizante tal como los basados en el anión tetrakis(pentafluorofenil)borato, la relación molar del metal del componente activador con respecto 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 utiliza un sistema de catalizadores de metaloceno con puente cíclico sin soporte, la relación molar del metal del componente activador con respecto al metal del compuesto catalizador de metaloceno con puente cíclico está en el intervalo de entre 0,3:1 y 10 000:1, preferiblemente de 100:1 a 5000:1 y, lo más preferiblemente, de 500:1 a 2000:1.

En una realización preferida, el sistema de catalizadores comprende un catalizador como se describe en la presente memoria activado por metilaluminoxano (MAO) y soportado por sílice. Aunque, convencionalmente, el MAO se combina con un metaloceno y después la combinación se deposita sobre sílice, como se muestra en los ejemplos, la preferencia en la presente memoria es combinar primero el activador (p. ej., MAO) y el soporte (p. ej., sílice) y después

añadir el catalizador a la combinación. También se puede usar MAO modificado (MMAO) o una combinación de MAO y MMAO. En una realización preferida, el compuesto catalizador comprende $(C_4H_8)Si(C_5Me_4)(C_5H_4)ZrMe_2$.

En una realización de la invención, las una o más olefinas, preferiblemente olefinas o alfa-olefinas de C_2 a C_{30}, preferiblemente etileno o propileno o combinaciones de los mismos, se prepolimerizan en presencia del sistema de catalizadores de metaloceno con puente cíclico antes de la polimerización principal. La prepolimerización se puede llevar a cabo de forma discontinua o de forma continua en fase gaseosa, de solución o de suspensión, incluso a presiones elevadas. La prepolimerización puede tener lugar con cualquier monómero o combinación de olefinas y/o en presencia de cualquier agente de control del peso molecular, tal como hidrógeno. Para ejemplos de procedimientos de prepolimerización, véanse las patentes US-4.748.221, 4.789.359, 4.923.833, 4.921.825, 5.283.278 y 5.705.578, EP-B-0279 863 y WO 97/44371.

En una realización, el catalizador de polimerización se usa en forma no soportada, preferiblemente en una forma líquida, tal como se describe en las patentes US-5.317.036 y 5.693.727 y la patente EP-A-0 593 083. El catalizador de polimerización en forma líquida se puede alimentar a un reactor como se describe en la patente WO 97/46599.

En una realización, los catalizadores de metaloceno con puente cíclico de la exposición se pueden combinar con una sal carboxílica 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 US-6.300.436.

Procesos de polimerización

Los catalizadores y sistemas de catalizadores de la exposición descritos anteriormente son adecuados para su uso en cualquier proceso de polimerización en una amplia variedad de temperaturas y presiones. Las temperaturas pueden estar en el intervalo desde -60 °C a aproximadamente 280 °C, preferiblemente de 50 °C a aproximadamente 200 °C, y las presiones empleadas pueden estar en el intervalo de 1 atmósfera a aproximadamente 500 atmósferas o superior.

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

El proceso de esta invención se dirige hacia un proceso de polimerización en fase gaseosa de 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. Esta 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. De acuerdo con la invención, los monómeros de olefina comprenden etileno y buteno.

Otros monómeros útiles en el proceso de la invención 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. Los monómeros útiles no limitativos en la invención pueden incluir norborneno, norbornadieno, isobutileno, isopreno, vinilbenzociclobutano, estirenos, estireno sustituido con alquilo, etilideno-norborneno, diciclopentadieno y ciclopenteno.

En una realización preferida del proceso de la invención, se produce un copolímero de etileno y buteno.

En otra realización del proceso de la invención, el etileno se polimeriza con al menos dos comonómeros diferentes, opcionalmente uno de los cuales puede ser un dieno, para formar un terpolímero. Dos de los tres monómeros del terpolímero son buteno y etileno. En una realización, el contenido de comonómero es del 1,0 al 20,0 % en peso o del 2,0 al 15,0 % en peso. Como se ve en el ejemplo 5 siguiente, 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 resultó en una respuesta brusca a la relación de comonómeros. Es decir, el índice de fusión (MI) cambió rápida y bruscamente a medida que se ajustaba la relación de comonómeros. También se observaron cambios de densidad. Estos cambios pueden estar asociados con la ramificación de cadena larga. Por lo tanto, se pueden utilizar polímeros que tienen etileno y buteno como dos de los monómeros para controlar el índice de fusión del producto. Además, podrían usarse productos con una distribución amplia o bimodal en el peso molecular o el índice de fusión en un solo reactor que usa un solo catalizador, cambiando de manera controlada la alimentación de comonómeros y produciendo por lo tanto productos de polietileno con propiedades diseñadas a medida con una economía de reactor único.

En la presente memoria, pero no dentro del alcance de la invención, se expone un proceso de polimerización, particularmente un proceso en fase gaseosa o en fase de suspensión, para polimerizar propileno solo o con uno o más otros monómeros, incluidos etileno y/u otras olefinas que tienen desde 4 hasta 12 átomos de carbono. Se pueden producir polímeros de polipropileno usando los catalizadores de metaloceno particularmente puenteados, como se describe en las patentes US-5.296.434 y 5.278.264.

Típicamente, en un proceso de polimerización en fase gaseosa, se emplea un ciclo continuo en el que, en una parte del ciclo de un sistema de reactor, un flujo de gas cíclico, conocido de cualquier otra manera como flujo de reciclaje o

medio fluidizante, se calienta en el reactor mediante el calor de la polimerización. Este calor se elimina de la composición de reciclaje en otra parte del ciclo mediante un sistema de refrigeración externo al reactor. Generalmente, en un proceso de lecho fluidizado de gas para producir polímeros, se hace circular continuamente un flujo gaseoso que contiene uno o más monómeros a través de un lecho fluidizado en presencia de un catalizador en condiciones reactivas. El flujo gaseoso se retira del lecho fluido y se recicla de nuevo al reactor. Simultáneamente, el producto de polímero se retira del reactor y se añade monómero nuevo para reemplazar el monómero polimerizado. (Véanse, por ejemplo, las patentes US-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 en fase gaseosa puede variar de aproximadamente 690 kPa (100 psig) a aproximadamente 3448 kPa (500 psig), preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 1379 kPa (200 psig) a aproximadamente 2759 kPa (400 psig), más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 1724 kPa (250 psig) a aproximadamente 2414 kPa (350 psig).

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.

Las condiciones de polimerización típicas se exponen en la Tabla 1.

Tabla 1: Condiciones de polimerización típicas

Condición	Valor
Temperatura de reacción	70 °C
Presión parcial de etileno	1172 KPa (170 psi)
Conc. H_2	~2000 ppm
H_2/C_2	945
C_4/C_2	0,444
Otro aditivo	20-30 ppm en peso

Otros procesos en fase gaseosa contemplados por el proceso de la invención incluyen los descritos en las patentes US-5.627.242, 5.665.818 y 5.677.375, y las patentes EP-A-0 794 200, EP-A-0 802 202 y EP-B-634 421.

En una realización preferida, el reactor utilizado en la presente invención es capaz de producir, y el proceso de la invención está produciendo, una cantidad superior a 227 kg (500 lb) de polímero por hora (227 kg/h) a aproximadamente 90 900 kg/h (200 000 lb/h) o más de polímero, preferiblemente más de 455 kg/h (1000 lb/h), más preferiblemente más de 4540 kg/h (10 000 lb/h), incluso más preferiblemente más de 11 300 kg/h (25 000 lb/h), aún más preferiblemente más de 15 900 kg/h (35 000 lb/h), aún incluso más preferiblemente más de 22 700 kg/h (50 000 lb/h) y lo más preferiblemente de más de 29 000 kg/h (65 000 lb/h) a más de 45 500 kg/h (100 000 lb/h).

En un proceso de polimerización en suspensión (no de acuerdo con la invención) generalmente se usan presiones en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 50 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 particulado sólido en un medio diluyente de polimerización líquido al que se agregan etileno, y comonómeros y a menudo hidrógeno junto con el catalizador. La suspensión que incluye diluyente se retira de manera intermitente o continua del reactor donde los componentes volátiles se separan del polímero y se reciclan, opcionalmente después de una destilación, al reactor. El diluyente líquido empleado en el medio de polimerización es típicamente un alcano que tiene de 3 a 7 átomos de carbono, preferiblemente un alcano ramificado. El medio empleado debería ser líquido en las condiciones de polimerización y relativamente inerte. Cuando se usa un medio de propano, el proceso debe funcionar por encima de la temperatura y presión críticas del diluyente de reacción. Preferiblemente, se emplea un medio de hexano o isobutano.

Una técnica preferida de polimerización que no está dentro del alcance de la invención se refiere a una polimerización en forma de partículas, o un proceso de suspensión donde la temperatura se mantiene por debajo de la temperatura a la que el polímero entra en solución. Tal técnica es bien conocida en la técnica y se describe, por ejemplo, en la patente US-3.248.179. Otros procedimientos de suspensión incluyen los que emplean un reactor de bucle y los que utilizan una pluralidad de reactores agitados en serie, en paralelo, o combinaciones de los mismos. Los ejemplos no limitativos de procesos de suspensión incluyen procesos de tanque continuo o tanque agitado. También, se describen otros ejemplos de procesos en suspensión en la patente US-4.613.484.

En una realización que no está dentro del alcance de la invención, el reactor usado en el proceso de suspensión expuesto en la presente memoria es capaz de producir, y el proceso está produciendo, más de 907,2 kg (2000 lb) de polímero por hora (907 kg/h), más preferiblemente más de 2268 kg/h (5000 lb/h) y, lo más preferiblemente, más de 4540 kg/h (10 000 lb/h). En otra realización el reactor de suspensión usado en el proceso está produciendo más de 6803,9 kg (15 000 lb) de polímero por hora (6804 kg/h), preferiblemente más de 11 340 kg/h (25 000 lb/h) a aproximadamente 45 500 kg/h (100 000 lb/h).

Las patentes US-4.271.060, 5.001.205, 5.236.998 y 5.589.555 describen ejemplos de procesos de solución.

Un proceso preferido de la invención es donde el proceso, un proceso en fase gaseosa, se opera en presencia de un sistema de catalizadores de metaloceno y en ausencia o esencialmente exento de cualquier eliminador, tal como trietilaluminio, trimetilaluminio, triisobutilaluminio y tri-n-hexilaluminio y cloruro de dietil-aluminio, dibutilzinc y similares. Este proceso preferido se describe en la patente WO 96/08520 y las patentes US-5.712.352 y 5.763.543. En otra realización preferida del proceso de la invención, el proceso se opera introduciendo un compuesto de bencilo en el reactor y/o poniendo en contacto un compuesto de bencilo con el sistema de catalizadores de metaloceno de la invención antes de su introducción en el reactor.

Producto de polímero de las realizaciones de la exposición

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

Tabla 2: Métodos de ensayo

Propiedad	Unidades	Procedimiento
Índices de fusión, índices de flujo de fusión	dg/min	ASTM D-1238
Densidad	g/cc	ASTM D-1505
Turbidez	en peso	ASTM D-1003
Brillo a 45°	%	ASTM D-2457
Tracción en el límite elástico	mPa	ASTM D-882
Elongación en el límite elástico	%	ASTM D-882
Módulo secante al 1 %	mPa	ASTM D-882
Impacto de caída de dardo	g/µm	ASTM D-1709 (A)
Resistencia al desgarro de Elmendorf	g/µm	ASTM D-1922
Resistencia a la fusión	cN	Como se describe en la especificación

El índice de ramificación de cadena larga (LCB o g'_{med}) y g' se describen en la patente US-6.870.010.

Los polímeros de la presente exposición pueden tener propiedades ópticas y de contracción mejoradas, como se explica adicionalmente a continuación.

Los polímeros producidos mediante el proceso de una realización de la invención 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 de, al menos parcialmente, buteno, etileno y otros monómeros de olefina que tienen de 2 a 20 átomos de carbono. Los polímeros son copolímeros de buteno y etileno, o terpolímeros de buteno, etileno y otros monómeros olefínicos.

Los polímeros, típicamente polímeros a base de etileno, tienen una densidad en el intervalo desde 0,90 g/cc a 0,97 g/cc, preferiblemente en el intervalo desde 0,90 g/cc a 0,965 g/cc, más preferiblemente en el intervalo desde 0,90 g/cc a 0,96 g/cc, incluso más preferiblemente en el intervalo desde 0,905 g/cc a 0,95 g/cc, incluso aún más preferiblemente en el intervalo de 0,910 g/cc a 0,945 g/cc y, lo más preferiblemente, de más de 0,915 g/cc a aproximadamente 0,935 g/cc. La resistencia en estado fundido de los polímeros producidos usando el catalizador de la exposición es preferiblemente superior a 4 cN, preferiblemente superior a 5 cN y preferiblemente menos de 10 cN. Para los fines de esta solicitud de patente y las reivindicaciones adjuntas, la resistencia a la fusión se mide con un reómetro capilar (RHEO-TESTER™ 1000, Goettfert, Rock Hill, SC) junto con el aparato de resistencia a la fusión Goettfert Rheotens (RHEOTENS™ 71.97). Una hebra de masa fundida de polímero extrudida de una matriz capilar se agarra entre dos ruedas de rotación inversa en el aparato. La velocidad de recogida aumenta con una aceleración

constante de 12 mm/s^2, que se controla mediante el programa WinRheo™ proporcionado por Goettfert. La fuerza de tracción máxima (en la unidad de cN) lograda antes de que el cordón se rompa o comience a mostrar resonancia de estiramiento se determina como la resistencia a la fusión. La temperatura del reómetro se ajusta a 190 °C. El cilindro tiene un diámetro de 12 mm. La matriz capilar tiene una longitud de 30 mm y un diámetro de 2 mm. La masa fundida de polímero se extrude desde la matriz a una tasa de 0,49 mm/s. La tasa de cizallamiento aparente de la masa fundida en la matriz es, por lo tanto, de 70 s^{-1} y la velocidad a la salida de la matriz es de 17,5 mm/s. La distancia entre la salida de la matriz y el punto de contacto de las ruedas debe ser de 125 mm. Los polímeros de las realizaciones de la presente exposición tienen una combinación de un adelgazamiento por cizallamiento excepcionalmente alto para la extrusión, una excelente propiedad óptica de la película y un excelente rendimiento de contracción. Históricamente, el HD-LDPE es la única familia de productos que tiene la mayoría de estos atributos. Sin embargo, la transparencia del HP-LDPE es muy inferior a la de los polímeros de las realizaciones de la presente exposición. El ZN-LLDPE convencional carece de la mayoría de estos atributos. Algunos productos de fácil procesamiento (es decir, una MWD muy amplia) procedentes de procesos en fase gaseosa y/o en suspensión tienen típicamente propiedades ópticas muy deficientes. La propiedad de contracción de estos productos convencionales también es algo insuficiente para la aplicación de contracción. Se ha descubierto que el $(C_4H_8)Si(C_5Me_4)(C_5H_4)ZrMe_2$ es muy eficaz a la hora de reducir la turbidez de la película de diversos LLDPE (especialmente para un polímero fabricado usando (1,3-Me, n-Bu-$Cp)_2ZrCl_2$ como catalizador y para un polímero fabricado usando $(C_5H_4\text{-}CH_2CH_2CH_3)_2Hf(CH_3)_2$.

Según muestra la Figura 2, los polímeros de las realizaciones de la presente exposición mostraron 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 realizaciones de la presente exposición tienen un MFR amplio (más de 100), lo que es un indicador de una buena procesabilidad. Las películas de estos productos tienen una contracción en la DT comparable o mejor que la del HP-LDPE, propiedades ópticas similares a las del HP-LDPE y una resistencia al impacto de dardo significativamente mejor que la del HP-LDPE y el LLDPE. En comparación con un proceso de polimerización de etileno a alta presión, un reactor de fase gaseosa también tiene el beneficio adicional de un menor coste y, generalmente, de una capacidad superior.

El endurecimiento por deformación a 150 °C del Ejemplo comparativo A (ExxonMobil LD103.09, de Exxon Mobil Chemical Company, Houston, TX) y el Ejemplo de referencia 5 se muestran respectivamente en las Figuras 1 y 2. Las dos referencias siguientes explican el endurecimiento por deformación de las poliolefinas y el ensayo para medirlo: "Strain hardening of various polyolefins in uniaxial elongational 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 en RETRAMAT

El ensayo de contracción en RETRAMAT utilizado en la presente memoria se basa en las normas 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 proporcionan directrices sobre la medición simultánea de los porcentajes de contracción. El método ASTM cubre la determinación de la tensión de contracción plástica y las características de contracción relacionadas, la fuerza de contracción y la tensión de liberación por orientación de la película termorretráctil de menos de 800 µm de espesor, mientras que se restringe totalmente que la muestra se contraiga a medida que se calienta. El método NFT 54-125 cubre el proceso de contracción total, siendo el proceso de contracción tanto plástico como térmico.

El método utilizado en la presente memoria consiste en exponer dos muestras de película a una temperatura determinada, durante un tiempo determinado, y enfriarlas a temperatura ambiente, simulando lo que ocurre 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 ancho tanto en la DM como en la DT en una cortadora de muestras. Se aplican adhesivos de Retramat en los bordes de las muestras 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 del cierre es de 45 segundos. Durante el ensayo, una de las muestras se conecta a un transductor de fuerza, mientras que la otra se conecta 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 y temperatura) se muestran continuamente en el Retramat y se registran en un PC de laboratorio.

Los polímeros producidos mediante el proceso de la invención pueden tener una distribución de peso molecular, un peso molecular promedio en peso con respecto al peso molecular promedio en número (M_w/M_n) de más de 1,5 a aproximadamente 15, particularmente mayor 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 exposición tienen una M_z/M_w mayor o igual a 3, preferiblemente mayor que 3. M, es el peso molecular promedio en z. En otra realización preferida, los polímeros de la exposición tienen una M_z/M_w mayor o igual a 3,0 a aproximadamente 4. 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 exposición en una realización tienen un índice de fusión (MI) o (I_2) medido mediante la norma 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 exposición en una realización tienen una relación de índice de fusión (I_{21}/I_2) (I_2 se mide mediante la norma ASTM-D-1238-F) igual o superior a 49,011 x $MI^{(-0,4304)}$; más preferiblemente igual o superior a 57,18 x $MI^{(-0.4304)}$; según muestra la Figura 3.

En ciertas realizaciones, los polímeros descritos en la presente memoria pueden tener una distribución de composición estrecha caracterizada por que el valor T75-T25 es inferior a 25, preferiblemente menos de 20, más preferiblemente menos de 15 y, lo más preferiblemente, inferior a 10, en 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 la presente memoria. Los datos de TREF-LS presentados en la presente memoria se midieron usando un instrumento TREF de tamaño analítico (Polymerchar, España), con una columna de las siguientes dimensiones: diámetro interior (DI) 7,8 mm y diámetro exterior (DE) 9,53 mm y una longitud de columna de 150 mm. La columna se rellenó con perlas de acero. Se cargaron 0,5 ml de una solución de polímero al 6,4 % (p/v) en ortodiclorobenceno (ODCB) que contenía 6 g de BHT/4 L en la columna y se enfriaron de 140 °C a 25 °C a una tasa de enfriamiento constante de 1,0 °C/min. Posteriormente, se bombeó ODCB a través de la columna con un caudal de 1,0 ml/min, y se aumentó la temperatura de la columna a una tasa de calentamiento constante de 2 °C/min para eluir el polímero.

Como se muestra a continuación en la Tabla 3, las películas de las realizaciones de la exposición poseen buenas propiedades ópticas y de contracción. Por ejemplo, las películas pueden tener una o varias de las siguientes propiedades: una tensión de contracción plástica en la DM < aproximadamente 0,08 MPa; una contracción de área en Retramat > 60 %; una transparencia ≥ 60 %; una turbidez interna normalizada ≤ 1,0 % /0,0254 mm (1,0 %/mil); una turbidez < 20 %; una turbidez < 12 %; y una turbidez < 8,8 %.

Los polímeros de la exposición se pueden mezclar y/o coextruir con cualquier otro polímero. Los ejemplos no limitativos de otros polímeros incluyen polietilenos lineales de baja densidad producido mediante catálisis convencional Ziegler-Natta y/o de metaloceno, elastómeros, plastómeros, polietileno de baja densidad y alta presión, polietilenos de alta densidad, polipropilenos y similares.

Los polímeros producidos mediante el proceso de la invención y mezclas de los mismos son útiles en operaciones de formación tales como la extrusión y coextrusión de películas, láminas y fibras, así como en el moldeo por soplado, el moldeo por inyección y el moldeo giratorio. Las películas incluyen películas sopladas o coladas formadas por extrusión monocapa, coextrusión o por laminación útiles como mangas retráctiles, envoltorio retráctil, envoltorio retráctil para lotes, película adherente, película estirable, películas de sellado, películas orientadas, envases de aperitivo, bolsas de trabajos pesados, bolsas de productos comestibles, envases de alimentos horneados y congelados, envases médicos, recubrimientos industriales, membranas, etc. en aplicaciones de contacto con alimentos y no alimentarias. Las fibras incluyen hilado en estado fundido, hilado en solución y operaciones de fibra soplada en estado fundido para su uso en forma tejida o no tejida para fabricar filtros, telas de pañales, prendas médicas, geotextiles, etc. Los artículos extrudidos incluyen tubos médicos, revestimientos de hilos y cables, geomembranas y revestimientos de balsas. Los artículos moldeados incluyen estructuras de capa única y múltiples capas en forma de frascos, tanques, artículos huecos grandes, recipientes de alimentos rígidos y juguetes, etc.

Ejemplos

Debe entenderse que, aunque la invención se ha descrito junto con las realizaciones 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 la que pertenece la invención.

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

En todos los ejemplos siguientes, el metilalumoxano (MAO) usado fue una solución de MAO al 30 por ciento en peso en tolueno (típicamente un 13,5 % en peso de aluminio y un 28,2 % en peso de MAO por RMN), comercializado por Albemarle Corporation (Baton Rouge, LA). Se usó sílice Davison 948 deshidratada a 600 °C (gel de sílice), comercializado por W.R. Grace, Davison Chemical Division (Baltimore, MD). Se usaron disolventes anhidros y exentos de oxígeno. La síntesis de $(CH_2)_4Si(C_5Me_4)(CH_2)_4Si(C_3Me_4)(C_3H_3)ZrCl_2$ se describe en la patente US-6.388.155.

Preparación de $(CH_2)_4Si(C_5Me_4)(C_5H_5)ZrMe_2$

Se añadió lentamente una solución 1,6 M de metil litio y éter (184 ml, 0,294 mol) a una mezcla agitada de $(CH_2)_4Si(C_3Me_4)(C_3H_3)ZrCl_2$ (60 g, 0,139 mol) y éter (600 ml) en un matraz de 2 l. Después de agitar durante 4 h, el éter se retiró lentamente con una purga de N_2 y después los sólidos restantes se extrajeron con cloruro de metileno. El disolvente se retiró para dar el producto (41 g, 0,105 mol).

Preparación de estearato de aluminio mezclado 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 y después se secó hasta obtener 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 se tamizaron a través de un tamiz de malla del n.º 25 para obtener el fluidificante Snowtex™ al 20 % en peso (Nissan Chemical Industries Inc., Houston, TX) en forma de 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 solución al 30 % en peso de metilaluminoxano en tolueno (874 g, 4,52 mol). Se extrajo la sílice con tolueno (200 ml); después, se calentó la mezcla hasta 90 °C durante 3 h. Después de eso, se eliminaron los compuestos volátiles mediante aplicación de vacío y calor suave (40 °C) durante la noche, después se dejó enfriar el sólido hasta temperatura ambiente. A una suspensión agitada de estos sólidos y tolueno (3 l), se le añadió lentamente una solución de $(CH_2)_4Si(C_5Me_4)(C_5H_5)ZrMe_2$ (16,8 g, 43,0 mmol) y tolueno (1 l) durante un período de 3 h. Después de 3 h adicionales, se eliminaron los volátiles mediante la aplicación de vacío y calor suave (40 °C) durante la noche; después, el sólido se dejó enfriar a temperatura ambiente. Se mezcló este catalizador en seco brevemente con una mezcla de 20 % en peso de Snowtex™ y 80 % en peso de estearato de aluminio (7,5 % en peso total de aditivo).

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 solución al 30 % en peso de metilaluminoxano en tolueno (874 g, 4,52 mol). Se extrajo la sílice con tolueno (200 ml); después, se calentó la mezcla hasta 90 °C durante 3 h. Después de eso, se eliminaron los compuestos volátiles mediante aplicación de vacío y calor suave (40 °C) durante la noche, después se dejó enfriar el sólido hasta temperatura ambiente. A una suspensión agitada de estos sólidos y tolueno (3 l), se le añadió lentamente una solución de $(CH_2)_4Si(C_5Me_4)(C_5H_5)ZrMe_2$ (16,8 g, 43,0 mmol) y tolueno (1 l) durante un período de 3 h. Después de 3 h adicionales, se eliminaron los volátiles mediante la aplicación de vacío y calor suave (40 °C) durante la noche; después, el sólido se dejó enfriar a 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 metilaluminoxano soportado sobre 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 solución al 30 % en peso de metilaluminoxano en tolueno (874 g, 4,52 mol). Se extrajo la sílice con tolueno (200 ml); después, se calentó la mezcla hasta 90 °C durante 3 h. Después de eso, se eliminaron los compuestos volátiles mediante aplicación de vacío y calor suave (40 °C) durante la noche, después se dejó enfriar el sólido hasta temperatura ambiente.

Preparación del Catalizador C

A una suspensión de 4,5 mmol/g de metilaluminoxano soportada 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 $(CH_2)_4Si(C_5Me_4)(C_5H_5)ZrMe_2$ (670 mg, 1,72 mmol) y tolueno. Después de agitar durante 18 h, se filtró y se secó la mezcla.

Polimerización con el catalizador C

Estos catalizadores se ensayaron en un reactor de fase gaseosa de lecho fluidizado continuo con un diámetro nominal de reactor de 35,56 cm (14"), un peso promedio del lecho de aproximadamente 1900 g, una velocidad de gas de aproximadamente 0,49 m/s (1,6 pies/s) y una tasa de producción de aproximadamente 500 g/h. El reactor funcionó a una presión de 2068 kPa (300 psig), de la cual el etileno fue el 35 % molar. El resto del gas se componía de 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 (% molar)	0,444
Temp. reactor (°C)	79
Productividad (g/gh)	721
Número de rotaciones del 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 continuo de lecho fluidizado en fase gaseosa a escala piloto usando el Catalizador A. El reactor funcionó a 70 °C y una presión parcial de etileno de 1172 kPa (170 psi). El lecho fluidizado se componía de gránulos de polímero y el peso promedio del lecho fue de aproximadamente 45 a 77 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 a base de resina de 6 y 17 ppm en peso (partes por millón de peso). Las condiciones para fabricar los 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 ejemplo de polímero 1	Condiciones para el ejemplo de polímero 2
Temp. reactor (°C)	70	70
Presión parcial de etileno (kPa (psi))	77 (170)	77 (170)
Relación molar H2/C2	0,00289	0,00413
Relación molar C4/C2	0,036	0,039

Los gránulos del reactor de los Ejemplos 1 y 2 se mezclaron en seco con aditivos antes de combinarlos en una extrusora de husillo único Davis-Standard de 6,35 cm (2,5") equipada con varillas de mezcla y un granulador subacuático a una tasa de salida de aproximadamente 45 kg/h (100 lb/h). Los gránulos compuestos de los ejemplos 1 y 2 se extruyeron después con película en una línea de 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 tasa de salida fue de aproximadamente 68 kg/h (150 lb/h) (3,6 kg/h (8 lb/h) en la circunferencia de la matriz) y la separación de la matriz fue de 0,1143 cm (45 mil). El calibre de la película fue de 0,00254 cm (1 mil) y la relación de soplado (BUR) varió de 2,5 a 3,5. La altura de la línea de escarcha (FLH) fue típicamente de 50,8 a 61 cm (20 a 24"). La temperatura de la matriz fue 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 hicieron en condiciones similares en la misma línea de películas.

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

	Unidades	Ej. 1	Ej. 2	Borstar Borealis FB2230	Dow DNDA7340	Dow DYNH-1	ExxonMobil LD103.09	Polímero producido usando $Me_2Si(H_4In)_2ZrCl_2$ como catalizador	Polímero producido usando $Me_2Si(H_4In)_2ZrCl_2$ como catalizador
Densidad	gramos/ cc	0,9215	0,9220	0,9232	0,9230	0,9195	0,9202	0,9194	0,927
I_2 (MI)	gramos/ 10 min	0,21	0,79	0,24	0,57	2,04	1,06	0,94	0,59
I_{21} (FI)	gramos/ 10 min	32,4	66,3	23,3	45,2	102,7	50,4	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'_{med} vis. med.)		0,6	0,70	-1,0	0,97	0,41	0,37	0,99	0,98
LCB (g' a 100 000 MW)		0,9	0,90	-	0,96	0,48	0,46	1,00	1,00
LCB (g' a 500 000 MW)		0,71	0,74	-	0,98	0,25	0,25	0,89	0,89
Separación de matriz	mil	45, 45	45, 45		50	45, 45	45		30,60
BUR	-	2,5, 3,2	2,5, 3,2		2,5	2,5, 3,5	2,5		3,5, 2,5
Calibre	mil	2,12, 2,09	1,96, 2,09	-	1,95	1,97, 1,98	1,97		2,05, 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
Neblina interna normalizada	% mil	0,57, 0,49	0,89, 0,93		1,14	0,55, 0,69	0,36		1,46, 1,57
Transparencia	%	59, 62	74, 70		1	36, 54	31		67, 66
Contracción en Retramat en DM	%	64, 60	66, 60		75	75, 71	79		52, 64
Contracción en Retramat en DT	%	5,0, 19,3	-7,5, 4,3		-10,8	-12,5, 3,3	2,8		4,5, -15,0
Contracción de área en Retramat	%	65, 68	63, 62		72	72, 72	79		54, 59
Tensión de contracción plástica en DM	MPa	0,080, 0,014	0,065, 0,046		0,155	0,095, 0,083	0,167		0,029, 0,046
Tensión de contracción térmica en DM	MPa	0,548, 1,099	0,891, 1,074		rotura	0,697, 0,939	0,921		1,213, 1,216
Tensión retráctil térmica en DT	MPa	0,952, 1,110	1,008, 0,984		0,000	0,500, 0,761	0,708		1,335, 0,246
Resistencia a la fusión	cN	6,9	4,7	11,2	9,8	12,8	19,5		5,7
Endurecimiento por deformación	-	no	sí	no	no		sí		
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
En la tabla 5, 1 mil = 0,0254 mm									

Ejemplo 3: Catalizador B

Como se muestra en este ejemplo, un polímero de una realización de la invención puede mejorar las propiedades ópticas de otros polímeros de LLDPE cuando se incorpora a la mezcla como un componente minoritario. En este ejemplo, se mezcló un polímero de una realización de la presente invención al 10 % (en peso) del producto final usando una configuración de mezcla en línea en una línea de película de Battenfeld Gloucester (Gloucester, MA). En esta configuración, los componentes de la mezcla se pesaron por separado de acuerdo con la relación de mezcla y se añadieron a una cámara de mezclado, donde los componentes se mezclaron por agitación antes de descargarse a una tolva de alimentación situada por encima de la extrusora. La línea estaba equipada con una extrusora de husillo único 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 tasa de salida fue de 68,5 kg/h (151 lb/h) (3,6 kg/h (8 lb/h) en la circunferencia de la matriz) y la separación de la matriz fue de 1,143 cm (45 milésimas de pulgada). El calibre de la película fue de 0,0254 cm (1 milésima de pulgada) y la BUR se mantuvo constante a 2,5. La FLH fue típicamente de 50,8 a 61 cm (20 a 24"). La temperatura de la matriz fue de 390 °F. La tabla 6 muestra estas mejoras de turbidez para diferentes mezclas.

Tabla 6: Mejoras de turbidez para el LLDPE donde se añadió un 10 % en peso de $(C_4H_8)Si(C_5Me_4)(C_5H_4)ZrMe_2$ de producto catalizado.

Catalizador	Calibre promedio (cm (mil))	Turbidez de la película (%)	Turbidez interna (%)	Desgarro en la DM (g/cm (g/mil))	Desgarro en la DT (g/cm (g/mil))	Salida específica (kg/cv-h (lb/cv-h))
100 %(1,3-Me, n-Bu-Cp)$_2ZrCl_2$	0,0024638 (0,97)	19,6	1,54	96063 (244)	139764 (355)	5,11 (11,26)
90 %(1,3-Me, n-Bu-Cp)2$ZrCl_2$/ 10 % $(C_4H_8)Si(C_5Me_4)(C_5H_4)ZrMe_2$	0,0024638 (0,97)	3,4	0,97	93701 (238)	189764 (482)	5,49 (12,11)
100 %LD103.09	0,0024892 (0,98)	11,0	2,27	150000 (381)	231496 (588)	6,71 (14,79)
90 %LD103.09/ 10 % $(C_4H_8)Si(C_5Me_4)(C_5H_4)ZrMe_2$	0,0025146 (0,99)	9,7	1,94	107874 (274)	255906 (650)	6,43 (14,17)
100 % C_5H_4-$CH_2CH_2CH_3)_2Hf(CH_3)_2$	0,0024638 (0,97)	25,1	2,46	97638 (248)	153150 (389)	6,64 (14,63)
90 % C_5H_4-$CH_2CH_2CH_3)_2Hf(CH_3)_2$ 10 % $(C_4H_8)Si(C_5Me_4)(C_5H_4)ZrMe_2$	0,00254 (1,00)	7,2	1,92	94095 (239)	192520 (489)	6,83(15,05)
100 % C_5H_4-$CH_2CH_2CH_3)_2Hf(CH_3)_2$	0,0024892 (0,98)	11,5	2,24	119685 (304)	167323 (425)	5,72 (12,62)
90 % C_5H_4-$CH_2CH_2CH_3)_2Hf(CH_3)_2$/ 10 % $(C_4H_8)Si(C_5Me_4)(C_5H_4)ZrMe_2$	0,00254 (1,00)	6,5	1,79	94095 (239)	206299 (524)	5,95 (13,11)
100 % $(C_4H_8)Si(C_5Me_4)(C_5H_4)ZrMe_2$ *	0,0025146 (0,99)	8,7	0,84	9843 (25)	127559 (324)	9,72 (21,43)

Este polímero tiene una densidad de 0,9220 g/cc, un MI (I_2) de 0,76 g/10 min y un MFR de 99,3. Se fabricó usando el Catalizador B en condiciones similares a las de los Ejemplos 1 y 2.

Cuando un polímero de una realización de la exposición se mezcla con otros polímeros de LLDPE como componente minoritario, además del beneficio de mejorar las propiedades ópticas del polímero de base, el polímero también mejora su resistencia al desgarro en la DT, al tiempo que mantiene en gran medida su resistencia al desgarro en la DM sin cambios o provoca pérdidas insignificantes o pequeñas. Por el contrario, cuando estos LLDPE se mezclan con HP-LDPE para mejorar las propiedades ópticas, la pérdida de tenacidad es drástica. De forma adicional, la mezcla de tales polímeros también mejora el rendimiento de extrusión de los polímeros de base, como lo indica el aumento de la producción específica (lb/cv-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 buteno-1 (C_4) en un reactor continuo de lecho fluidizado en fase gaseosa a escala piloto utilizando $(CH_2)_4Si(C_5Me_4)(C_5H_5)ZrMe_2$ (Catalizador A). El reactor funcionó a temperaturas de 70 °C y 85 °C, y presiones parciales de etileno de 1172 kPa y 1517 kPa (170 y 220 psi). El lecho fluidizado se componía de gránulos de polímero y el peso promedio del lecho fue de aproximadamente 45,4 a 77,1 kg (100 a 170 lb). Durante la reacción, se añadió diestearato de aluminio al reactor como una suspensión al 20 % en peso en aceite mineral a concentraciones a base de resina de 6 y 24 ppm en peso (partes por millón de peso). Se cambió la concentración de comonómero en el reactor; se registró su efecto sobre el producto, y se muestra a continuación en las Tablas 9 y 9.

A título comparativo, se generó un polímero usando $Me_2Si(H_4In)_2ZrCl_2$ como catalizador. El reactor funcionó a 85 °C y a una presión parcial de etileno de 1517 kPa (220 psi). La concentración del comonómero, buteno-1, se cambió de aproximadamente el 1,4 % molar a aproximadamente el 4,6 % molar, manteniéndose constantes otros parámetros del proceso. El índice de flujo de fusión (MI o I_2) del producto solo cambió de aproximadamente 2,0 a 0,9 g/10 min.

Tabla 7. Cambio de MI usando $Me_2Si(11_4In)_2ZrCl_2$ como catalizador (comparativo)

Tiempo (h)	Temperatura del reactor (°C)	Presión parcial de etileno (kPa (psi))	Relación H2/C2	Etileno (% molar)	Buteno-1 (% molar)	Relación C4/C2	I_2 del producto (g/10 min)	*Densidad del producto (g/cc)*
1	84,97	1519 (220,29)	0,0003	65,51	1,40	0,0213	1,67	0,9230
2	84,99	1525 (221,24)	0,0003	65,69	1,35	0,0206		
3	85,02	1515 (219,73)	0,0003	65,34	1,33	0,0204		
4	84,98	1507 (218,62)	0,0003	64,97	1,32	0,0204	1,93	0,9226
5	85,00	1525 (221,23)	0,0003	65,64	1,32	0,0201		
6	84,99	1526 (221,28)	0,0003	65,68	1,36	0,0206		
7	85,00	1518 (220,17)	0,0003	65,51	1,41	0,0215	2,06	0,9330
8	85,03	1516 (219,94)	0,0003	65,35	1,41	0,0215		
9	85,00	1508 (218,70)	0,0003	65,04	1,40	0,0216		
10	84,98	1509 (218,86)	0,0003	64,99	1,40	0,0216	1,90	0,9341
11	84,99	1527 (221,53)	0,0003	65,75	1,41	0,0214		
12	85,01	1525 (221,14)	0,0002	65,72	1,41	0,0215		
13	84,98	1521 (220,57)	0,0002	65,60	1,41	0,0215	1,73	0,9347
14	85,06	1510 (219,04)	0,0002	65,05	1,41	0,0217		
15	85,02	1505 (218,27)	0,0002	64,89	1,41	0,0218		
16	85,01	1503 (218,05)	0,0002	64,88	1,40	0,0216	1,54	0,9341
17	84,97	1522 (220,70)	0,0002	65,39	1,42	0,0216		
18	85,04	1523 (220,92)	0,0002	65,51	1,61	0,0245		
19	84,95	1523 (220,91)	0,0002	65,46	1,26	0,0192	1,39	0,9333
20	85,08	1505 (218,27)	0,0002	64,79	1,96	0,0301		
21	84,93	1502 (217,84)	0,0002	64,77	2,30	0,0356		
22	84,84	1545 (224,06)	0,0002	66,23	2,92	0,0439	1,31	0,9311
23	85,30	1523 (220,91)	0,0002	65,44	3,42	0,0522		
24	84,91	1507 (218,60)	0,0002	64,52	3,97	0,0610		
25	84,84	1521 (220,58)	0,0002	65,72	4,47	0,0681	1,17	0,9255
26	85,38	1513 (219,43)	0,0002	65,24	4,55	0,0698		
27	84,85	1489 (216,03)	0,0002	64,27	4,62	0,0720		

28	84,99	1539 (223,20)	0,0002	66,08	4,53	0,0682	0,94	0,9195
29	84,99	1526 (221,31)	0,0002	65,95	4,59	0,0696		
30	84,96	1531 (222,07)	0,0002	65,90	4,58	0,0693		
31	85,07	1512 (219,31)	0,0002	65,36	4,59	0,0704	0,85	0,9182
32	84,92	1523 (220,94)	0,0002	65,73	4,55	0,0693		
33	85,01	1523 (220,87)	0,0003	65,73	4,60	0,0699		
34	84,99	1521 (220,55)	0,0003	65,54	4,58	0,0698	0,93	0,9180

Se usó $(CH_2)_4Si(C_5Me_4)(C_5H_5)ZrMe_2$ (Catalizador A) para producir copolímero de etileno (C_2) y buteno-1 (C_4) en un reactor continuo de lecho fluidizado en fase gaseosa a escala piloto. La temperatura del reactor fue de 70 °C y la presión parcial de etileno del reactor fue de aproximadamente 1032 kPa (150 psi). La concentración del comonómero, buteno-1, se cambió de aproximadamente el 1,3 % molar a aproximadamente el 0,7 % molar, manteniéndose constantes otros parámetros del proceso. Los resultados se muestran en la Tabla 8. El índice de fusión (MI o I_2) del producto cambió significativamente de aproximadamente 5 a 20 g/10 min.

Tabla 8. Cambio de MI usando $(CH_2)_4Si(C_5Me_4)(C_5H_5)ZrMe_2$ (Catalizador A) como catalizador

Tiempo (h)	Temperatura del reactor (°C)	Presión parcial de etileno (kPa (psi))	Relación H2/C2	Etileno (% molar)	Buteno-1 (% molar)	Relación C4/C2	I_2 del producto (g/10 min)
1	66,89	1028 (149,11)	0,0031	44,57	1,34	0,0301	
2	36,35	1040 (150,87)	0,0030	45,07	1,33	0,0298	4,98
3	51,15	1064 (154,37)	0,0029	45,52	1,31	0,0287	
4	70,12	1008 (146,13)	0,0028	43,18	0,93	0,0214	
5	70,00	1030 (149,45)	0,0027	44,24	0,52	0,0119	
6	69,98	1067 (154,75)	0,0030	45,82	0,53	0,0115	
7	69,97	1048 (151,98)	0,0029	45,12	0,55	0,0120	
8	69,96	1046 (151,65)	0,0029	45,06	0,56	0,0124	3,33
9	70,02	1047 (151,81)	0,0029	45,03	0,60	0,0132	
10	70,02	1045 (151,62)	0,0029	45,00	0,61	0,0137	
11	70,01	1029 (149,30)	0,0029	44,26	0,62	0,0141	
12	70,02	1011 (146,60)	0,0030	43,60	0,63	0,0143	
13	69,99	1014 (147,00)	0,0029	43,66	0,59	0,0136	
14	70,02	1021 (148,02)	0,0029	43,90	0,57	0,0131	6,14
15	70,04	1021 (148,15)	0,0029	43,95	0,58	0,0132	
16	70,04	1019 (147,77)	0,0028	43,84	0,70	0,0160	
17	69,97	1027 (148,89)	0,0028	44,00	0,70	0,0160	
18	70,00	1033 (149,86)	0,0029	44,43	0,71	0,0159	
19	70,02	1030 (149,44)	0,0029	44,29	0,71	0,0160	
20	70,00	1032 (149,48)	0,0029	44,37	0,71	0,0159	16,41
21	70,01	1035 (150,06)	0,0029	44,47	0,70	0,0158	
22	70,02	1034 (149,90)	0,0029	44,52	0,71	0,0159	
23	70,04	1034 (150,04)	0,0029	44,60	0,71	0,0159	19,70
24	69,99	1032 (149,73)	0,0029	44,43	0,72	0,0161	
25	70,02	1026 (148,84)	0,0028	44,18	0,76	0,0170	
26	70,01	1031 (149,56)	0,0027	44,26	0,86	0,0193	19,98

Este experimento se repitió una vez más, usando también $(CH_2)_4Si(C_5Me_4)(C_5H_5)ZrMe_2$ (Catalizador 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 1172 kPa (170 psi) y la relación H_2/C_2 fue de aproximadamente 0,0040. El reactor estuvo fabricando de manera constante un producto con un índice de fusión de aproximadamente 1,0 (g/10 min) durante un período de tiempo prolongado antes de que la concentración del comonómero, el buteno-1, cambiara de aproximadamente el 2,0 % molar a aproximadamente el 0,55 % molar, manteniéndose constantes otros parámetros del proceso. Los resultados se muestran en la Tabla 9. El índice de fusión (MI o I_2) del producto cambió drásticamente de 1,0 a más de 100 g/10 min. Este nivel de cambio es muy significativo e inesperado en comparación con otros catalizadores de metaloceno tales como el $Me_2Si(H_4In)_2ZrCl_2$ que se ofrece en el ejemplo comparativo.

Tabla 9. Cambio de MI usando $(CH_2)_4Si(C_5Me_4)(C_5H_5)ZrMe_2$ (Catalizador A) como catalizador en condiciones de reacción algo diferentes

Tiempo (h)	Temperatura del reactor (°C)	Presión parcial de etileno (kPa (psi))	Relación H2/C2	Etileno (% molar)	Buteno-1 (% molar)	Relación C4/C2	I_2 del producto (g/10 min)	Densidad del producto (g/cc)
1	69,99	1151 (166,90)	0,0043	49,63	1,97	0,0398	1,06	0,9217
2	69,96	1167 (169,27)	0,0041	50,25	1,94	0,0387		
3	69,99	1177 (170,68)	0,0042	50,58	1,92	0,0379		
4	70,02	1181 (171,23)	0,0042	50,76	1,91	0,0375	0,89	0,9217
5	70,05	1172 (169,96)	0,0042	50,42	1,88	0,0372		
6	70,04	1164 (168,85)	0,0042	50,11	1,87	0,0372		
7	69,97	1171 (169,91)	0,0042	50,23	1,88	0,0373	0,95	0,9217
8	70,02	1168 (169,44)	0,0042	50,38	1,87	0,0372		
9	70,04	1155 (167,54)	0,0042	49,88	1,85	0,0374		
10	70,00	1166 (169,18)	0,0042	50,22	1,88	0,0374	0,95	0,9219
11	70,10	1158 (167,89)	0,0042	49,95	1,95	0,0391		
12	69,97	1159 (168,13)	0,0042	50,00	1,96	0,0392		
13	70,01	1169 (169,57)	0,0041	50,31	1,96	0,0389	0,97	0,9221
14	69,96	1175 (170,48)	0,0042	50,53	1,98	0,0391		
15	70,02	1173 (170,09)	0,0042	50,50	1,97	0,0390		
16	70,01	1163 (168,75)	0,0042	50,22	1,96	0,0391	0,88	0,9216
17	69,99	1177 (170,69)	0,0042	50,63	1,98	0,0390		
18	70,01	1175 (170,48)	0,0042	50,60	1,98	0,0390		
19	69,99	1173 (170,17)	0,0042	50,49	1,98	0,0390	0,83	0,9213
20	70,03	1169 (169,57)	0,0042	50,39	1,97	0,0391		
21	70,01	1162 (168,50)	0,0041	50,10	1,95	0,0389		
22	70,00	1176 (170,52)	0,0041	50,56	1,97	0,0389	0,80	0,9209
23	69,97	1172 (169,99)	0,0041	50,61	1,97	0,0391		
24	69,94	1185 (171,83)	0,0041	51,08	1,99	0,0389		
25	69,99	1192 (172,83)	0,0041	51,10	2,00	0,0389	0,78	0,9204
26	70,04	1170 (169,70)	0,0042	50,63	1,98	0,0392		
27	69,98	1174 (170,21)	0,0042	50,44	1,98	0,0391		
28	70,02	1167 (169,22)	0,0042	50,27	1,96	0,0390	0,77	0,9208
29	70,01	1169 (169,60)	0,0041	50,39	1,81	0,0361		
30	69,95	1178 (170,91)	0,0040	50,78	0,91	0,0180		

31	69,99	1184 (171,78)	0,0039	50,92	0,59	0,0116	0,91	0,9221
32	70,02	1169 (169,48)	0,0039	50,38	0,57	0,0113		
33	70,02	1158 (167,94)	0,0038	50,05	0,57	0,0114		
34	70,09	1165 (168,98)	0,0037	50,14	0,55	0,0110	2,56	0,9266
35	69,91	1172 (170,01)	0,0037	50,81	0,54	0,0106		
36	70,01	1186 (172,03)	0,0039	51,18	0,55	0,0108		
37	69,98	1174 (170,23)	0,0040	50,80	0,54	0,0107	14,07	0,9359
38	70,03	1172 (169,92)	0,0040	50,87	0,56	0,0110		
39	70,00	1168 (169,47)	0,0040	50,55	0,55	0,0109		
40	70,00	1173 (170,20)	0,0040	50,74	0,55	0,0108	51,41	0,9408
41	70,00	1173 (170,15)	0,0040	50,75	0,56	0,0110		
42	70,01	1170 (169,70)	0,0040	50,66	0,56	0,0111		
43	70,00	1168 (169,36)	0,0040	50,56	0,56	0,0111	84,96	0,9432
44	69,95	1179 (171,02)	0,0040	50,94	0,56	0,0109		
45	69,96	1189 (172,51)	0,0041	51,32	0,57	0,0111		
46	69,98	1189 (172,44)	0,0042	51,36	0,57	0,0112	129,30	0,9454

Ejemplo de referencia 5

Cuando se somete a una extensión uniaxial, la viscosidad extensional de un polímero aumenta con la tasa de deformación. La viscosidad extensional uniaxial transitoria de un polímero lineal se puede predecir como es conocido por los expertos en la técnica. Se produce endurecimiento por deformación cuando se somete al polímero 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, tal como se define en la presente memoria, es la relación entre la viscosidad extensional uniaxial transitoria observada y la predicha teóricamente en la medición de la viscosidad extensional, es decir, el índice de endurecimiento por deformación = $\eta E^{+}_{obs(e = 3)}$ / $\eta E^{+}_{pre(e = 3)}$.

Las Figuras 1 y 2 muestran el endurecimiento por deformación a 150 °C de copolímeros de etileno/hexeno preparados usando un reactor de fase gaseosa a escala de laboratorio y el Catalizador C como catalizador (Ejemplo 5 y Figura 2). Esto se compara con el 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 para formar películas en un sistema combinado Haake-Brabender (Thermo Fisher Scientific, Inc., Waltham, MA). En las Figuras 1 y 2, la deformación, e = 3, se divide en el momento 3s entre la tasa 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)

Tasa de deformación	Deformación	Predicha	Medida	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

El polímero presenta un índice de endurecimiento por deformación superior a 2, o superior a 2,5, o de aproximadamente 2,5 a aproximadamente 3,7.

La Figura 3 es un gráfico de MFR vs. MI para polímeros de las realizaciones de la presente exposición (usando $(C_4H_8)Si(C_5Me_4)(C_5H_4)ZrMe_2$ como catalizador) y polímeros comparativos. Como se ve en esta Figura, los polímeros de las realizaciones de la presente exposición satisfacen las siguientes relaciones: MFR > (49,011 x $MI^{(-0,4304)}$) y MFR > (57,18 x $MI^{(-0,4304)}$).

La Figura 4 es un gráfico de la contracción en Retramat vs. la fuerza plástica en la DM para películas fabricadas de polímeros de las realizaciones de la presente exposición (usando $(C_4H_8)Si(C_5Me_4)(C_5H_4)ZrMe_2$ como catalizador),

incluidos los Ejemplos 1 y 2, y películas comparativas. Como se ve en esta Figura, las películas de las realizaciones de la presente invención generalmente tienen un área de contracción en Retramat superior al 60 % y una tensión plástica en la DM inferior a aproximadamente 0,08 MPa.

La Figura 5 es un gráfico de g'_{med} vs. peso molecular de los polímeros de las realizaciones de la presente exposición (usando $(C_4H_8)Si(C_5Me_4)(C_5H_4)ZrMe_2$ como catalizador) y polímeros comparativos. Como se ve en esta Figura, los polímeros de las realizaciones de la presente exposición satisfacen las siguientes relaciones: $0,5 \leq g'_{med} \leq 0,9$ y $M_w/M_n \leq 4,6$.

Salvo que se indique lo contrario, las expresiones "consiste esencialmente en" y "que consiste esencialmente en", no excluyen la presencia de otras etapas, elementos o materiales, se mencionen o no específicamente en esta memoria descriptiva, siempre que dichas etapas, elementos o materiales, no afecten a las características básicas y novedosas de la invención, de forma adicional, no excluyen impurezas normalmente asociadas a los elementos y materiales utilizados.

En aras de la brevedad, solo se describen explícitamente ciertos intervalos en la presente memoria. Sin embargo, los intervalos de cualquier límite inferior pueden combinarse con cualquier límite superior para recitar un intervalo no mencionado explícitamente, así como los intervalos de cualquier límite inferior pueden combinarse con cualquier otro límite inferior para recitar un intervalo no mencionado explícitamente; de la misma manera, los intervalos de cualquier límite superior pueden combinarse con cualquier otro límite superior para recitar un intervalo no mencionado explícitamente. De forma adicional, dentro de un intervalo incluye cada punto o valor individual entre sus puntos finales incluso aunque no se indique explícitamente. Por lo tanto, 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 indicar un intervalo no mencionado explícitamente.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso en fase gaseosa para polimerizar una o varias olefinas para producir una composición de polietileno, que tiene

un índice de ramificación de cadena larga de $0,5 \leq g'med \leq 0,9$;
un índice de flujo de fusión (MFR) de $> (49,011 \times MI^{(-0,4304)})$, donde MI es el índice de fusión; y
un peso molecular promedio en peso con respecto al peso molecular promedio en número Mw/Mn ≤ 4,6 que comprende poner en contacto la olefina u olefinas, en condiciones de polimerización, con un sistema de catalizadores que comprende un compuesto catalizador de metaloceno con puente cíclico aquiral y un activador;
en donde el compuesto catalizador de metaloceno con puente cíclico aquiral es dimetilo de ciclotetrametilensilil(tetrametilciclopentadienil)(ciclopentadienil)circonio;
en donde el producto de polímero comprende como monómeros etileno y buteno; y
en donde el activador comprende alumoxano, un alumoxano modificado o una mezcla de los mismos;
en donde el índice de ramificación de cadena larga se determina como se describe en la descripción;
en donde el MFR se determina de acuerdo con la norma ASTM D 1238; y
en donde el índice de fusión se determina de acuerdo con la norma ASTM D 1238-E.

2. El proceso de la reivindicación 1, en donde el sistema de catalizadores comprende un soporte.

3. El proceso de la reivindicación 2, en donde el soporte comprende un óxido inorgánico metálico del Grupo 2, 3, 4, 5, 13 o 14.

4. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 2-3, en donde el soporte comprende sílice, alúmina o sílice-alúmina.

5. El proceso de la reivindicación 2, en donde el soporte comprende sílice.

6. El proceso de la reivindicación 1, en donde el activador comprende metilaluminoxano (MAO), metilaluminoxano modificado (MMAO) o una combinación de los mismos.

7. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el activador comprende metilaluminoxano (MAO).

8. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el activador comprende metilaluminoxano (MAO) y el soporte comprende sílice.

9. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde el proceso es un proceso continuo en fase gaseosa.

10. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde el producto de polímero comprende como monómeros etileno, buteno y otro monómero olefínico que tiene de 2 a 30 átomos de carbono.

11. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en donde la relación comonómero/monómero en % molar utilizada en el proceso es <0,007.

Figura 1

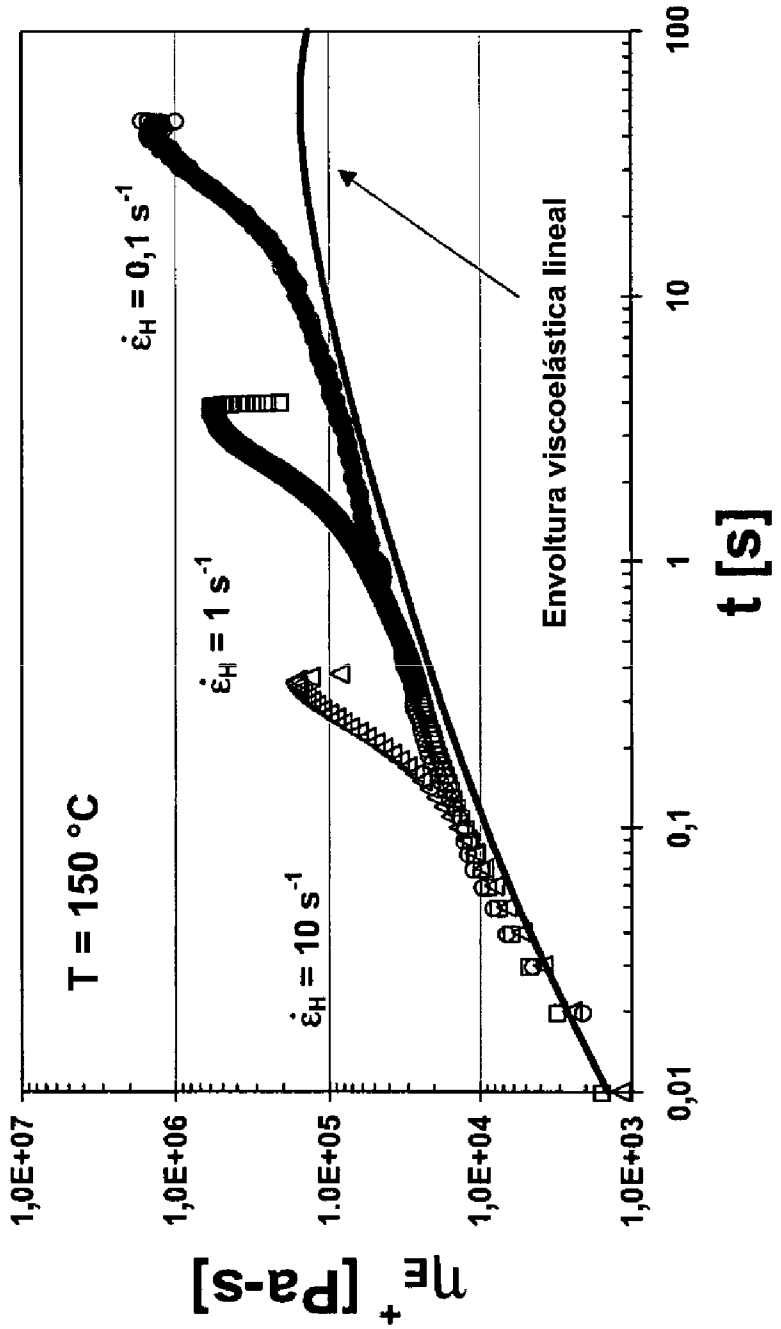

T = 150 °C
$\dot{\varepsilon}_H$ = 0,1 s^{-1}
$\dot{\varepsilon}_H$ = 1 s^{-1}
$\dot{\varepsilon}_H$ = 10 s^{-1}
Envoltura viscoelástica lineal
η_E^+ [Pa-s]
t [s]
1,0E+07
1,0E+06
1.0E+05
1,0E+04
1,0E+03
0,01
0,1
1
10
100

Figura 2

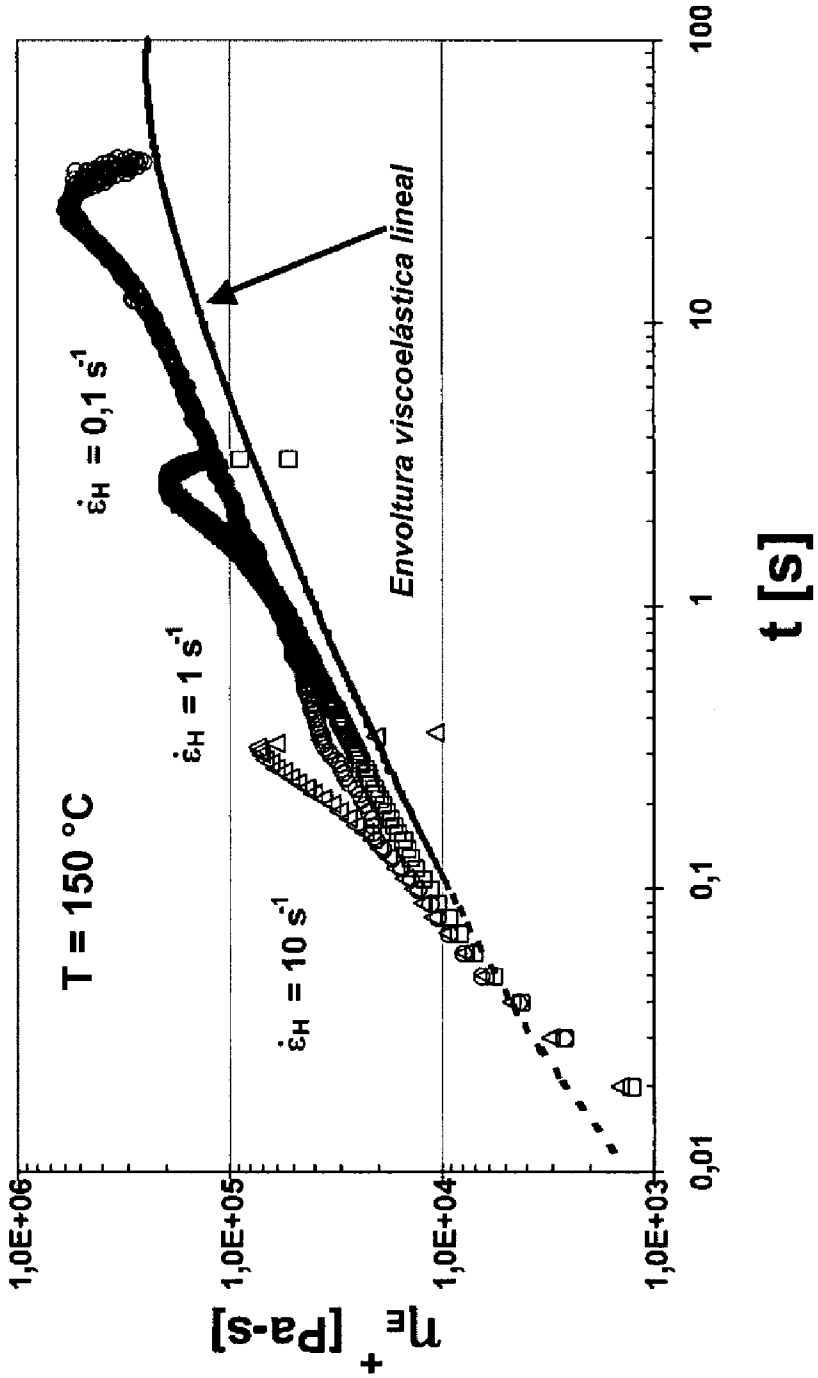

T = 150 °C
$\dot{\varepsilon}_H$ = 0,1 s^{-1}
$\dot{\varepsilon}_H$ = 1 s^{-1}
$\dot{\varepsilon}_H$ = 10 s^{-1}
Envoltura viscoelástica lineal
η_E^+ [Pa-s]
t [s]
1,0E+06
1,0E+05
1,0E+04
1,0E+03
0,01
0,1
1
10
100

Figura 3

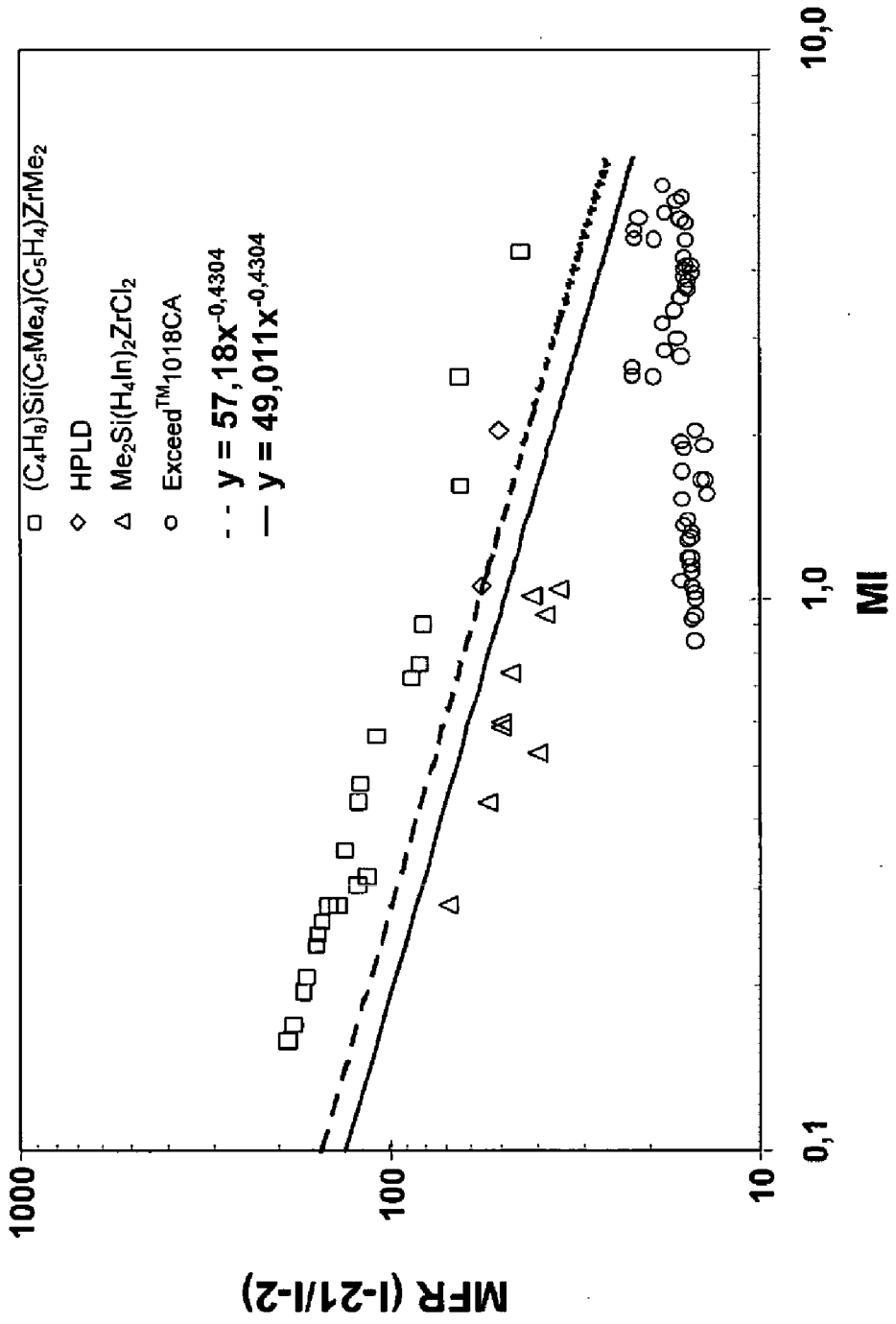

MFR vs. MI
(C4H8)Si(C5Me4)(C5H4)ZrMe2
HPLD
Me2Si(H4In)2ZrCl2
Exceed™1018CA
y = 57,18x-0,4304
y = 49,011x-0,4304
MFR (I-21/I-2)
MI
1000
100
10
0,1
1,0
10,0

Figura 4

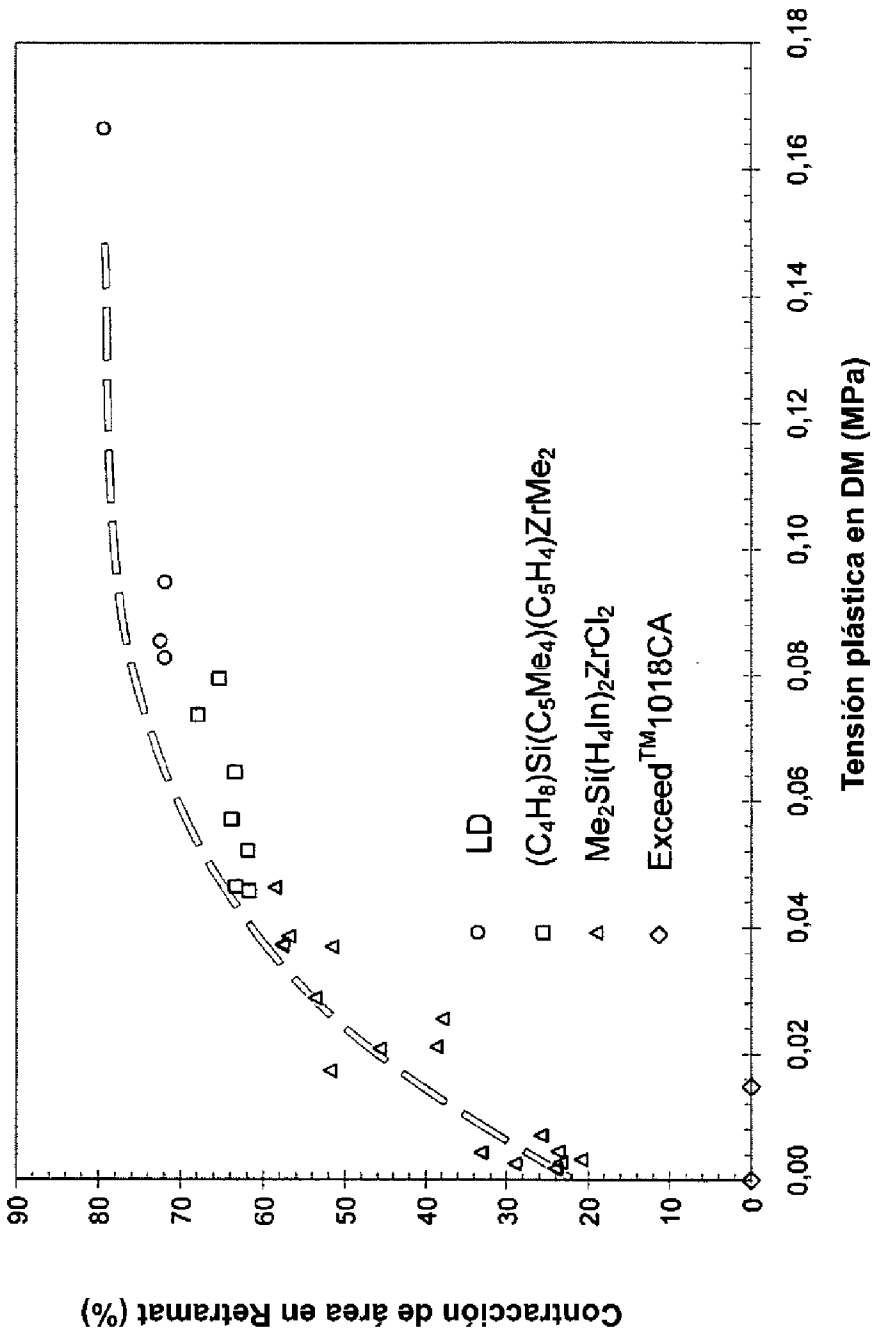
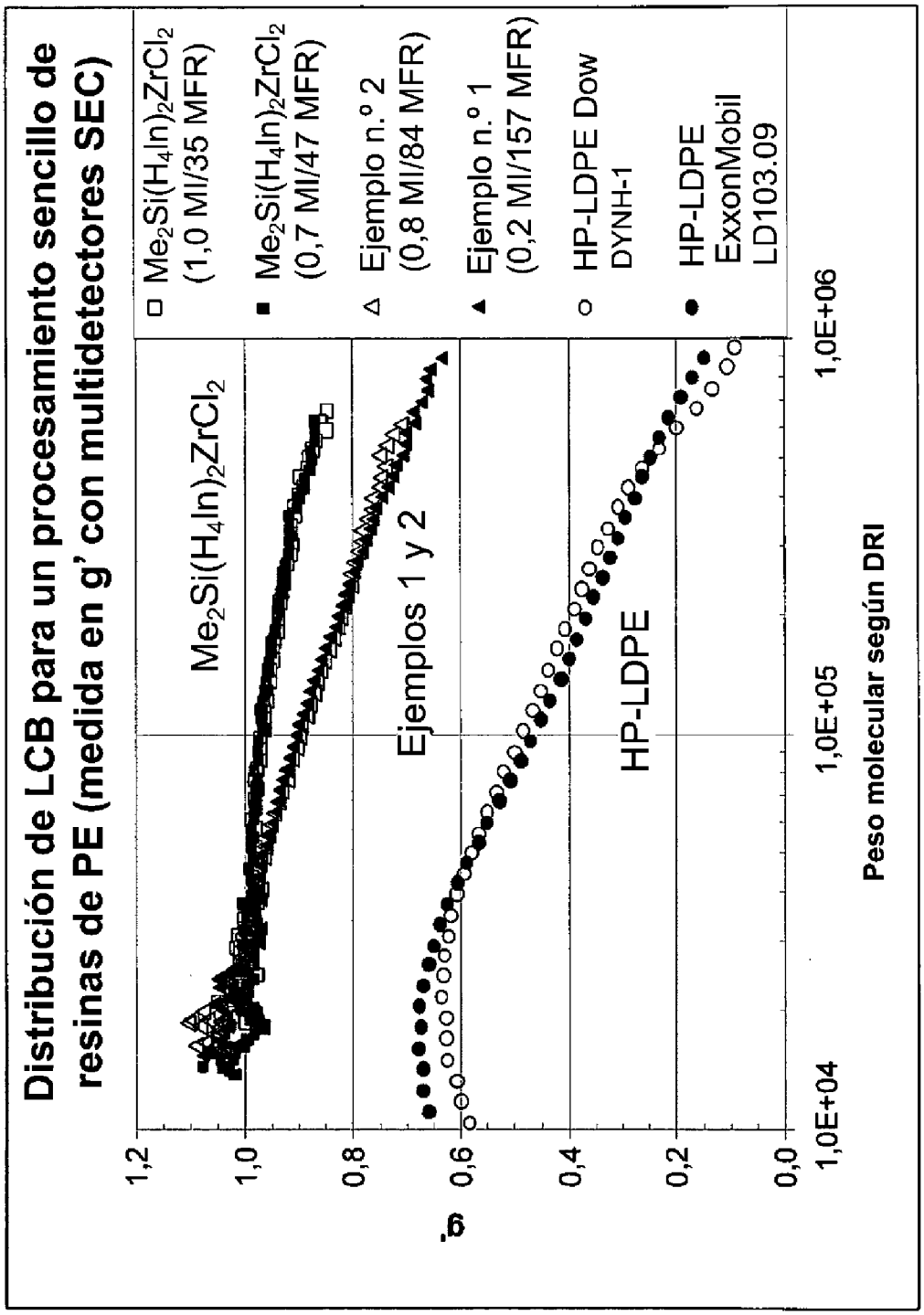

Contracción de área en Retramat (%)
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
0,00
0,02
0,04
0,06
0,08
0,10
0,12
0,14
0,16
0,18
Tensión plástica en DM (MPa)
LD
(C4H8)Si(C5Me4)(C5H4)ZrMe2
Me2Si(H4In)2ZrCl2
Exceed™1018CA

Figura 5


Distribución de LCB para un procesamiento sencillo de resinas de PE (medida en g' con multidetectores SEC)
□ Me2Si(H4In)2ZrCl2 (1,0 MI/35 MFR)
■ Me2Si(H4In)2ZrCl2 (0,7 MI/47 MFR)
△ Ejemplo n.º 2 (0,8 MI/84 MFR)
▲ Ejemplo n.º 1 (0,2 MI/157 MFR)
○ HP-LDPE Dow DYNH-1
● HP-LDPE ExxonMobil LD103.09
Me2Si(H4In)2ZrCl2
Ejemplos 1 y 2
HP-LDPE
g'
1,2
1,0
0,8
0,6
0,4
0,2
0,0
1,0E+04
1,0E+05
1,0E+06
Peso molecular según DRI