

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 842 974**

51 Int. Cl.:

C08F 210/16 (2006.01)

C08F 4/659 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA
TRAS OPOSICIÓN

T5

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.01.2018** **PCT/US2018/013486**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.08.2018** **WO18147968**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.01.2018** **E 18704327 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **19.02.2025** **EP 3580245**

54 Título: **Resinas de polietileno bimodal**

30 Prioridad:

13.02.2017 US 201762458077 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente modificada:
13.05.2025

73 Titular/es:

UNIVATION TECHNOLOGIES, LLC (100.00%)
5555 San Felipe Suite 1950
Houston, TX 77056, US

72 Inventor/es:

MARTIN, PETER S.;
SZUL, JOHN F.;
KUHLMAN, ROGER L.;
MCDUGAL, MAHSA;
HARLAN, C. JEFF y
BOLLER, TIMOTHY M.

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 842 974 T5

DESCRIPCIÓN

Resinas de polietileno bimodal

El campo se refiere generalmente a resinas de polietileno y a métodos de su producción.

Antecedentes de la invención

- 5 Los polímeros pueden utilizarse para una serie de productos, incluyendo películas, tuberías y recipientes entre otros. Los polímeros pueden formarse haciendo reaccionar uno o más tipos de monómeros en una reacción de polimerización. Existe un enfoque continuo en la industria en el desarrollo de materiales y/o procesos nuevos y mejorados que pueden utilizarse para formar polímeros para productos existentes y nuevos.

Compendio

- 10 Aunque se conoce una amplia diversidad de polímeros basados en etileno, y muchos están disponibles en el mercado, sin embargo, sería deseable tener resinas bimodales mejoradas para su uso en aplicaciones de moldeo por extrusión y soplado, especialmente las resinas que tienen una ESCR muy mejorada en comparación con las resinas de primera generación fabricadas mediante el proceso UNIPOL ampliamente utilizado utilizando el catalizador de la marca PRODIGY BMC-300.

- 15 La invención incluye tal polímero basado en etileno que comprende un componente de mayor peso molecular (componente HMW) y un componente de menor peso molecular (componente LMW), estando caracterizado el polímero basado en etileno por una densidad mayor o igual a 0,949 g/cm³, medido según ASTM D792, una relación de Mw/Mn de 25 a 35, una ESCR de al menos 600 h medida según ASTM D-1693, Condición B (Igepal 10 %), y por una distribución de peso molecular promedio de peso bimodal con un mínimo local en un intervalo de log (peso molecular) 4 a 6, o 4,5 a 5,5, entre un máximo que representa el componente HMW y un máximo que representa el componente LMW, según se determina mediante análisis de cromatografía de permeación en gel (GPC) del polímero basado en etileno; y en donde el polímero basado en etileno tiene una división y la división del polímero basado en etileno es de 20% a 45%.

- 25 La invención también incluye un proceso para copolimerizar etileno y una o más alfa-olefinas en un solo reactor de polimerización de olefinas utilizando un catalizador de metaloceno, activador y soporte para producir un polímero basado en etileno, comprendiendo el proceso combinar etileno y al menos un comonómero de alfa-olefina en presencia de un catalizador, un activador y un soporte, en donde el catalizador comprende un catalizador principal y un catalizador de compensación, en donde el catalizador principal comprende dibencil bis(2-pentametilfenilamido)etil)circonio y en donde el segundo catalizador comprende al menos uno de dimetil (propilciclopentadienil)(1,3-dimetil-tetrahidroindenil) circonio y/o dimetil (metilciclopentadienil)(1-metil-tetrahidroindenil)circonio.

- 30 Además, la invención incluye una composición que comprende dibencil bis(2-pentametilfenilamido)etil)circonio y al menos uno de dimetil (metilciclopentadienil)(1-metil-tetrahidroindenil)circonio y dimetil (propilciclopentadienil)(1,3-dimetil-tetrahidroindenil)circonio.

- 35 Sorprendentemente, el polímero basado en etileno exhibe una ESCR significativamente mejorada y mantiene un buen equilibrio de propiedades deseables para aplicaciones de moldeo por soplado.

Breve descripción de los dibujos

La FIGURA 1 es un gráfico de la distribución de peso molecular para los polímeros basados en etileno de los Ejemplos 1 y 2 y el Ejemplo Comparativo 1.

Descripción detallada de la invención

- 40 Antes de que se desvelen y se describan los presentes compuestos, componentes, composiciones, resinas y/o métodos, debe entenderse que, a menos que se indique lo contrario, esta descripción no se limita a compuestos, componentes, composiciones, resinas, reactivos, condiciones de reacción, ligandos, estructuras de metaloceno específicos o similares, ya que tales pueden variar, a menos que se especifique lo contrario. También debe entenderse que la terminología usada en el presente documento es con el fin de describir solo realizaciones particulares y no pretende ser limitante.

- 45 También debe tenerse en cuenta que, como se usa en la memoria descriptiva y las reivindicaciones adjuntas, las formas en singular "un" "una" y "el/la" incluyen referentes en plural a menos que se especifique lo contrario. Por lo tanto, por ejemplo, la referencia a "un grupo saliente" como en un resto "sustituido con un grupo saliente" puede incluir más de un grupo saliente, de tal manera que el resto pueda estar sustituido con dos o más de tales grupos. De forma similar, la referencia a "un átomo de halógeno" como en un resto "sustituido con un átomo de halógeno" puede incluir más de un átomo de halógeno, de tal manera que el resto pueda 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 emplea en esta memoria, toda referencia a la Tabla Periódica de los Elementos y grupos de la misma es a la NUEVA NOTACIÓN publicada en "HAWLEY'S CONDENSED CHEMICAL DICTIONARY", Decimotercera edición, John Wiley & Sons, Inc., (1997) (reproducido allí con permiso de la IUPAC), a menos que se indique otra cosa.

El término "polietileno" puede referirse a un polímero o resina polimérica o composición hecha de al menos el 50 % de unidades derivadas de etileno, o al menos el 70 % de unidades derivadas de etileno, o al menos el 80 % de unidades derivadas de etileno, o al menos el 90 % de unidades derivadas de etileno, o al menos el 95 % de unidades derivadas de etileno, o incluso el 100 % de unidades derivadas de etileno. El polietileno puede ser por lo tanto un homopolímero o un copolímero, incluyendo un terpolímero, teniendo otras unidades monoméricas. Una resina de polietileno descrita en esta memoria puede, por ejemplo, incluir al menos una o más olefina u olefinas distintas y/o comonómeros. Los comonómeros ilustrativos pueden incluir alfa-olefinas incluyendo, pero no limitado a, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno y 4-metil-1-penteno. Otros monómeros pueden incluir etacrilato o metacrilato.

El término "bimodal", cuando se usa en esta memoria para describir un polímero o resina polimérica, p. ej., polietileno, puede referirse a una "distribución de peso molecular bimodal". A modo de ejemplo, una composición única que incluye poliolefinas con al menos una distribución identificable de alto peso molecular y poliolefinas con al menos una distribución identificable de bajo peso molecular puede considerarse una poliolefina "bimodal", ya que ese término se usa en esta memoria. Aparte de tener diferentes pesos moleculares, la poliolefina de alto peso molecular y la poliolefina de bajo peso molecular son ambas polietilenos, pero pueden tener diferentes niveles de incorporación de comonómero.

El término "división" se refiere al porcentaje en peso (% en peso) del componente de polietileno de alto peso molecular en la composición bimodal. Por lo tanto, describe la cantidad relativa del componente de alto peso molecular frente al componente de bajo peso molecular en una composición de polietileno bimodal, incluyendo cualquiera de las composiciones poliméricas basadas en etileno descritas en esta memoria. El porcentaje en peso de cada componente también puede representarse por el área de cada curva de distribución de peso molecular que se ve después de la desconvolución de la curva de distribución de peso molecular global. En una o más realizaciones, la división de la composición de polietileno bimodal puede variar desde un mínimo del 20 % en peso, el 25 % en peso, el 30 % en peso o el 32 % en peso hasta un máximo del 38 % en peso, el 43 % en peso o el 45 % en peso. En una o más realizaciones, la división de la composición de polietileno bimodal puede variar del 23 % en peso al 43 % en peso. En una o más realizaciones, la división de la composición de polietileno bimodal puede variar del 28 % en peso al 43 % en peso, del 33 % en peso al 43 % en peso o del 38 % en peso al 43 % en peso. En una o más realizaciones, la división de la composición de polietileno bimodal puede variar del 21 % en peso al 27 % en peso, del 21 % en peso al 32 % en peso o del 21 % en peso al 37 % en peso.

La distribución del peso molecular puede medirse mediante cromatografía de exclusión por tamaño (SEC), p. ej., GPC, entre otras técnicas. Como se menciona en el presente documento, el peso molecular promedio ponderado (M_w), el peso molecular medio numérico (M_n) y M_w/M_n (polidispersidad) se determinan usando cromatografía de permeación en gel a alta temperatura (PolymerChar GPC-IR).

Las adiciones de M_n , M_w pesos moleculares promedio z (M_z) y promedio $z+1$ (M_{z+1}) son términos que se refieren a los valores de peso molecular para toda la composición, en oposición a la de cualquier componente individual, a menos que se indique específicamente lo contrario. Los valores de peso molecular promedio en número, promedio ponderado, promedio z y promedio $z+1$ abarcan cualquier valor determinado por cualquier método publicado. Un método preferido usa cualquier procedimiento de desconvolución publicado, p. ej., cualquier técnica publicada para dilucidar la información molecular de cada componente polimérico individual en un polímero bimodal. Una técnica particularmente preferida usa una desconvolución de Flory, los procedimientos de Flory establecidos en el documento US 6.534.604. Cualquier programa que incorpore los principios contenidos en la siguiente referencia es útil: P. J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press, Nueva York 1953. Es útil cualquier programa de ordenador capaz de ajustar una distribución de peso molecular experimental con múltiples distribuciones estadísticas de Flory o log-normales. La distribución de Flory puede expresarse de la siguiente manera: $Y = A_0(M/M_n)^2$.

En esta ecuación, Y es la fracción en peso del polímero correspondiente a la especie molecular M , M_n es el peso molecular promedio en número de la distribución y A_0 es la fracción en peso del sitio que genera la distribución. Puede demostrarse que Y es proporcional a la distribución diferencial de peso molecular (DMWD) que es el cambio de concentración con el cambio de log-peso molecular. El cromatograma SEC representa la DMWD. Se prefiere cualquier programa de ordenador que minimice el cuadrado de la diferencia entre las distribuciones experimental y calculada variando el A_0 y el M_n para cada distribución de Flory. Se prefiere particularmente cualquier programa que pueda manejar hasta 9 distribuciones de Flory. Un programa disponible en el mercado, llamado Excel Solver, ofrecido por Frontline Systems, Inc. en www.solver.com puede usarse para realizar la minimización. Usando este programa, Pueden imponerse restricciones especiales a las distribuciones de Flory individuales que permiten ajustar cromatogramas de combinaciones experimentales y distribuciones bimodales.

Las distribuciones bimodales pueden encajar en dos grupos individuales, un componente de bajo peso molecular que comprende cuatro distribuciones de Flory restringidas y un componente de alto peso molecular que comprende cinco distribuciones de Flory restringidas, para un total de nueve distribuciones. Cada grupo restringido se caracteriza por A_0 y M_n del componente de menor peso molecular del grupo y las proporciones $A_0(n)/A_0(1)$ y $M_n(n)/M_n(1)$ para cada una de las otras distribuciones ($n=2, 3, 4, 5$). Aunque el número total de grados de libertad es el mismo para el ajuste

restringido que para ocho distribuciones de Flory no restringidas, la presencia de la restricción es necesaria para determinar con mayor precisión la contribución al cromatograma total de los componentes individuales de bajo peso molecular y alto peso molecular en un polímero bimodal. Una vez que se completa el proceso de ajuste, el programa calcula después las estadísticas de peso molecular y los porcentajes en peso de los componentes individuales de alto y bajo peso molecular.

En una o más realizaciones, la composición de polietileno bimodal tiene un Mw de 150.000 a 600.000. En una o más realizaciones, el Mw de la composición de polietileno bimodal varía desde un mínimo de 200.000, 225.000, 250.000, 275.000 o 300.000 hasta un máximo de 250.000, 300.000, 350.000, 375.000 o 400.000. En una o más realizaciones, la composición de polietileno bimodal tiene un Mw de 150.000 a 600.000, o de 200.000 a 400.000, o de 225.000 a 375.000, o de 250.000 a 350.000.

Preferiblemente, la composición de polietileno bimodal tiene un Mz de 1.500.000 Dalton o más. En una o más realizaciones, la composición de polietileno bimodal tiene un Mz de 1.750.000 Dalton o más. En una o más realizaciones, la composición de polietileno bimodal tiene un Mz que varía de 2.000.000 Dalton a 4.000.000 Dalton. En una o más realizaciones, la composición de polietileno bimodal tiene un Mz entre 1.800.000 Dalton y 4.000.000 Dalton. En una o más realizaciones, la composición de polietileno bimodal tiene un Mz entre 1.900.000 Dalton y 3.000.000 Dalton. En una o más realizaciones, la composición de polietileno bimodal tiene un Mz que varía desde un mínimo de 1.700.000, 1.850.000, 1.950.000 o 2.150.000 hasta un máximo de 2.500.000, 2.900.000, 3.100.000, 3.300.000 o 3.500.000.

En una o más realizaciones, la composición de polietileno bimodal tiene un Mz+1 de 4.000.000 Dalton o más, 3.000.000 Dalton o más o 6.000.000 Dalton o más. En una o más realizaciones, la composición de polietileno bimodal tiene un Mz+1 entre 2.000.000 Dalton y 6.000.000 Dalton. En una o más realizaciones, la composición de polietileno bimodal tiene un Mz+1 entre 6.000.000 Dalton y 8.000.000 Dalton. En una o más realizaciones, la composición de polietileno bimodal tiene un Mz+1 que varía desde un mínimo de 4.000.000, 5.000.000 o 6.000.000 Dalton hasta un máximo de 6.500.000, 7.000.000 u 8.000.000 Dalton.

Como se describe en esta memoria las resinas de polietileno bimodal pueden comprender un "componente de polietileno de alto peso molecular" ("HMWC") y un "componente de polietileno de bajo peso molecular" ("LMWC"). HMWC puede referirse al componente de polietileno en la resina bimodal que tiene un peso molecular más alto que el peso molecular de al menos otro componente de polietileno en la misma resina. La expresión "componente de polietileno de bajo peso molecular" ("LMWC") se refiere al componente de polietileno en la resina que tiene un peso molecular más bajo que el peso molecular de al menos otro componente de polietileno en la misma resina. En una realización de la invención, el Mz/Mw del componente de alto peso molecular es de 3,5 a 5.

Un componente de alto peso molecular puede constituir un componente que forma parte de la resina bimodal que tiene un Mw de 400.000 o más. El Mw del componente de polietileno de alto peso molecular también puede variar desde un mínimo de 500.000, 550.000 o 1.100.000 hasta un máximo de 700.000, 900.000, 1.200.000, 1.400.000 o 1.600.000.

La densidad es una propiedad física que puede determinarse de acuerdo con ASTM D 792. La densidad se expresa en gramos por centímetro cúbico (g/cm^3) a menos que se indique lo contrario. La resina de polietileno descrita en esta memoria puede tener una densidad de 0,949 g/cm^3 o superior, alternativamente 0,952 g/cm^3 o superior, alternativamente 0,954 g/cm^3 o superior, alternativamente 0,956 g/cm^3 o superior y alternativamente todavía 0,958 g/cm^3 o superior. Los intervalos ilustrativos de densidad para la resina de polietileno pueden ser de 0,949 g/cm^3 a 0,963 g/cm^3 , de 0,952 g/cm^3 a 0,961 g/cm^3 , de 0,954 g/cm^3 a 0,959 g/cm^3 o de 0,956 g/cm^3 a 0,959 g/cm^3 .

La expresión relación de flujo de fundición, o MFR, como se emplea en esta memoria significa la relación de índices de fundición. MFR (o I21/I5) es una relación de I21 (también denominado índice de flujo o "FI") a I5 donde I21 se mide por ASTM-D-1238 (a 190 °C, 21,6 kg de peso) e I5 se mide por ASTM-D-1238 (a 190 °C, 5 kg de peso). En una realización de la invención, el polímero basado en etileno tiene una relación de flujo de fundición (I21/I5) en el intervalo de 15 a 45, o de 20 a 40, medido de acuerdo con ASTM D1238 (I21 y I5 medidos a 190 °C y 21,6 kg o 5,0 kg de peso respectivamente), y un índice de flujo (I21) en el intervalo de 15 a 61, o de 20 a 61, o de 20 a 50, o de 25 a 45.

La resina de polietileno puede tener un FI de 15 g/10 min a menos de o igual a 61 g/10 min. La resina de polietileno puede tener un FI que varía desde un mínimo de 20 g/10 min hasta un máximo de 61 g/10 min. La resina de polietileno puede tener un FI que varía desde un mínimo de 20 g/10 min hasta un máximo de 50 g/10 min. La resina de polietileno puede tener un FI que varía desde un mínimo de 25 g/10 min hasta un máximo de 45 g/10 min.

Las resinas de polietileno como se describen en el presente documento se pueden caracterizar por tener una relación de flujo de fundición (MFR o I21/I5) que varía de 15 a 45, o que varía de 20 a 40. Las resinas de polietileno son resinas de polietileno bimodales.

La prueba de impacto Charpy con muescas a baja temperatura se realiza de acuerdo con ISO 179 a -40 °C y se informa en kJ/m^2 . La resina de polietileno puede tener un impacto Charpy con muescas a baja temperatura mayor de 6,0 kJ/m^2 o mayor de 7,0 kJ/m^2 , o mayor de 8,0 kJ/m^2 .

La resina de polietileno puede tener una resistencia en estado fundido superior o igual a 7,0 cN, o superior a 8,0 cN,

o superior a 9,0 cN, o superior a 10,0 cN. La resina de polietileno también puede tener una resistencia en estado fundido de 7,0 cN a 15,0 cN, o de 8,0 cN a 12,0 cN.

La prueba ESCR se realiza de acuerdo con el Procedimiento B de ASTM D-1693, y se informa como F₅₀ horas usando una solución de tensioactivo no iónico Igepal CO-630 al 10 % a 50 °C. F₅₀ indica el número de horas en las que el 50 % del espécimen ensayado presenta grietas por tensión. Las dimensiones específicas de la muestra son 38 mm x 13 mm con un espesor de 1,90 mm. La resina de polietileno tiene ventajosamente una ESCR de al menos 600 horas, o al menos 650 horas, al menos 800 horas o al menos 1000 horas. La resina de polietileno puede tener una ESCR que varía de 600 horas a más de 1000 horas, o de 650 horas a más de 1000 horas.

El ajuste de la proporción en el reactor de los compuestos catalizadores del sistema catalizador, así como la proporción de hidrógeno a etileno, puede usarse para adaptar el MFR de la resina de polietileno y controlar o dirigir el índice de flujo (FI) de la resina. Adicionalmente, la selección de la temperatura de la reacción de polimerización puede usarse adicionalmente para adaptar el MFR.

Además de la relación de hidrógeno a etileno, la relación de comonomero a etileno también puede tener un impacto en las características de MFR del polímero resultante. El método de adaptación de la resina de polietileno puede incluir además determinar un intervalo de proporción de comonomero a etileno para producir la resina de polietileno que tenga un índice de flujo deseado, una densidad deseada, una distribución de peso molecular deseada, o cualquier combinación de las mismas, y hacer funcionar el reactor dentro del intervalo determinado. A continuación, puede seleccionarse la relación de comonomero a etileno, junto con la relación de hidrógeno a etileno para adaptar las características de MFR del polietileno resultante.

Las resinas de polietileno se pueden caracterizar por tener una distribución de peso molecular bimodal que incluye: al menos el 20 %, p. ej., el 20 - 50 %, en peso de un componente de alto peso molecular que tiene un Mn en el intervalo de 80.000 a 180.000 y un Mw en el intervalo de 400.000 a 900.000; y un componente de bajo peso molecular que tiene un Mn en el intervalo de 4.000 a 13.000 y un Mw en el intervalo de 15.000 a 60.000.

El término "hinchar", como se emplea en esta memoria, se refiere a la ampliación de las dimensiones de la sección transversal, con respecto a las dimensiones de la matriz, de la masa fundida de polímero basado en etileno a medida que emerge de la boquilla. Este fenómeno, también conocido como "efecto Barus", es ampliamente aceptado como una manifestación de la naturaleza elástica de la masa fundida, a medida que se recupera de las deformaciones que ha experimentado durante su flujo hacia y a través de la boquilla. Para aplicaciones de moldeo por soplado, el hinchamiento de la preforma puede describirse mediante el aumento de su diámetro ("hinchamiento abocinado") o de su área de sección transversal ("hinchamiento de peso") en comparación con las dimensiones respectivas de la propia boquilla anular.

Como se menciona en el presente documento, "hinchamiento" se describirá en términos de Hinchamiento Capilar o Extrudido. El hinchamiento de una resina de polietileno, producida usando un sistema catalizador como se describe en esta memoria, puede adaptarse durante el proceso de polimerización dirigiendo o ajustando adecuadamente la relación de hidrógeno a etileno. Por ejemplo, puede producirse un polietileno con características de hinchamiento adaptadas suministrando un sistema catalizador, hidrógeno y etileno a un reactor de polimerización, y ajustando la relación de hidrógeno a etileno para producir una resina de polietileno que tenga un hinchamiento deseado.

Para ayudar a adaptar las características del hinchamiento, puede determinarse un intervalo de relación de hidrógeno a etileno que puede usarse para producir una resina de polietileno que tenga un índice de flujo deseado o una distribución de peso molecular deseada usando el sistema catalizador. También pueden determinarse las características de hinchamiento de las resinas en el intervalo de la relación de hidrógeno a etileno. En una realización de la invención, el polímero basado en etileno tiene un hinchamiento capilar t1000 (s) de al menos 6. Adicionalmente, el ajuste de la proporción en el reactor de los compuestos catalizadores del sistema catalizador, así como la proporción de hidrógeno a etileno, puede usarse para adaptar el hinchamiento de la resina de polietileno y controlar o dirigir el índice de flujo (FI) de la resina.

Además de la relación de hidrógeno a etileno, la relación de comonomero a etileno también puede tener un impacto sobre las características de hinchamiento del polímero resultante. El método de adaptación de la resina de polietileno puede incluir además determinar un intervalo de proporción de comonomero a etileno para producir la resina de polietileno que tenga un índice de flujo deseado, una densidad deseada, una distribución de peso molecular deseada, o cualquier combinación de las mismas, y hacer funcionar el reactor dentro del intervalo determinado. A continuación, puede seleccionarse la relación de comonomero a etileno, junto con la relación de hidrógeno a etileno para adaptar las características de hinchamiento del polietileno resultante.

Aunque el uso de expresiones relativas, tales como mayor que, menos que, superior e inferior, se usan anteriormente para describir aspectos de las características de hinchamiento, el peso del componente, la relación de hidrógeno a etileno, etc., dichos términos se usan entre sí o comparativamente y, por tanto, son fácilmente comprensibles para los expertos en la técnica con respecto a las medidas y límites inferidos mediante el uso de dichos términos.

Como se emplea en esta memoria, se emplean fórmulas estructurales como se entiende comúnmente en las técnicas químicas; las líneas ("--") usadas para representar asociaciones entre un átomo de metal ("M", átomos del Grupo 3 al

Grupo 12) y un ligando, átomo de ligando o átomo (p. ej., ciclopentadienilo, nitrógeno, oxígeno, iones de halógeno, alquilo, etc.), así como las expresiones "asociado a", "unido a" y "unión", no se limitan a representar un cierto tipo de enlace químico, ya que estas líneas y expresiones pretenden representar un "enlace químico"; un "enlace químico" definido como una fuerza de atracción entre átomos que es lo suficientemente fuerte como para permitir que el agregado combinado funcione como una unidad o "compuesto".

Los sistemas catalizadores como se describen en esta memoria pueden permitir la producción de polímeros que tienen distribuciones de resina bimodales en un solo reactor. En una realización de la invención, el reactor es un reactor de fase gaseosa, pero también puede emplearse un reactor en fase de suspensión. El sistema catalizador incluye un catalizador principal y un catalizador de compensación de metaloceno. Como se emplea en esta memoria, un "sistema catalizador" puede incluir un catalizador principal, un catalizador de compensación y opcionalmente al menos un activador. Un sistema catalizador también puede incluir otros componentes, por ejemplo, soportes, y no se limita al componente catalizador y/o activador solo o en combinación. El sistema catalizador puede incluir cualquier número adecuado de componentes catalíticos en cualquier combinación como se describe en la presente memoria, así como cualquier activador en cualquier combinación como se describe en la presente memoria. El sistema catalizador también puede incluir uno o más aditivos comúnmente usados en la técnica de la polimerización de olefinas. Por ejemplo, el sistema catalizador puede incluir uno o más de los siguientes: aditivos de continuidad, adyuvantes de flujo y adyuvantes antiestáticas.

El sistema catalizador puede incluir al menos un compuesto catalizador principal. El sistema catalizador también puede incluir al menos un compuesto catalizador (a veces denominado en la presente memoria un "catalizador HMW") para producir una fracción de alto peso molecular del producto por polimerización, y al menos un compuesto catalizador (a veces denominado en la presente memoria un "catalizador LMW") para producir una fracción de bajo peso molecular del producto por polimerización. Tales sistemas catalizadores que comprenden al menos dos compuestos catalizadores pueden producir composiciones poliméricas bimodales.

Los al menos dos compuestos catalizadores pueden tener diferentes respuestas de hidrógeno. Con esto se quiere decir que el cambio en el peso molecular promedio de un polietileno elaborado por cada uno de los compuestos catalizadores puede ser diferente cuando se cambia la proporción H_2/C_2 . La expresión "alta respuesta de hidrógeno" puede usarse para definir un catalizador que muestra un cambio relativamente grande en el peso molecular medio del polietileno cuando la relación H_2/C_2 se cambia en una cantidad establecida. La expresión "baja respuesta de hidrógeno" puede usarse para definir un catalizador que muestra un cambio relativamente bajo en el peso molecular medio del polietileno cuando la relación H_2/C_2 se cambia en la misma cantidad establecida.

El sistema catalizador puede denominarse un "sistema catalizador bimodal", es decir, produce un polietileno bimodal que tiene distribuciones separadas, identificables de alto peso molecular y bajo peso molecular. La expresión "sistema catalizador bimodal" incluye cualquier composición, mezcla o sistema que incluya al menos dos compuestos catalizadores diferentes, teniendo cada uno el mismo grupo de metales o uno diferente pero generalmente diferentes ligandos o estructura de catalizador, incluyendo un "catalizador doble". Alternativamente, cada compuesto catalizador diferente del sistema catalizador bimodal reside en una sola partícula de soporte, p. ej., en cuyo caso se considera que un catalizador doble es un catalizador soportado. Sin embargo, la expresión sistema catalizador bimodal también incluye ampliamente un sistema o mezcla en el cual uno de los catalizadores reside en una colección de partículas de soporte y otro catalizador reside en otra colección de partículas de soporte. Preferiblemente, en ese último caso, los dos catalizadores soportados se introducen en un solo reactor, ya sea simultánea o secuencialmente, y la polimerización se realiza en presencia de las dos colecciones de catalizadores soportados. Alternativamente, el sistema catalizador bimodal incluye una mezcla de catalizadores no soportados en forma de suspensión.

En una realización de la invención, el sistema catalizador comprende un sistema catalizador principal y un catalizador de compensación. En dichos casos, el sistema catalizador principal comprende al menos un compuesto catalizador (el "compuesto catalizador principal") y un soporte, y también puede contener un activador y/o cualquier otro aditivo tal como se describió anteriormente. El catalizador principal puede suministrarse como una suspensión en un diluyente de hidrocarburo, tal como el aceite mineral. El catalizador de compensación comprende un compuesto catalizador de compensación. Este compuesto catalizador de compensación también puede estar presente en el sistema catalizador principal. El catalizador de compensación también puede comprender un disolvente, tal como un hidrocarburo y también puede contener otros aditivos. Usando un sistema catalizador tal, las propiedades del polímero basado en etileno, tales como la fracción en peso del componente de alto peso molecular, pueden controlarse ajustando la relación del catalizador de compensación al sistema catalizador principal que se emplea en la reacción de polimerización.

El compuesto catalizador de recorte puede ser un compuesto catalizador de un solo sitio, tal como, por ejemplo, un compuesto catalizador de metaloceno. En una realización de la invención, el catalizador de compensación se emplea para producir una fracción de polímero de bajo peso molecular. En una realización de la invención, el catalizador principal se emplea para producir una fracción de polímero de alto peso molecular.

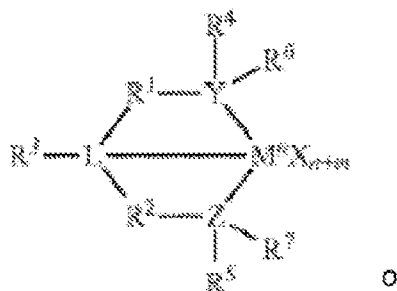
El compuesto catalizador principal puede incluir uno o más compuestos catalizadores que contienen del Grupo 15 y metales. El compuesto que contiene del Grupo 15 y metales generalmente incluye un átomo de metal del Grupo 3 al 14, o uno del Grupo 3 al 7, o uno del Grupo 4 al 6, o un átomo de metal del Grupo 4 unido a al menos un grupo saliente y también unido a al menos dos átomos del Grupo 15, al menos uno de los cuales también está unido a un átomo del

Grupo 15 o 16 a través de otro grupo.

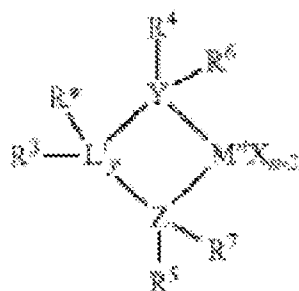
- 5 Al menos uno de los átomos del Grupo 15 puede estar unido a un átomo del Grupo 15 o 16 a través de otro grupo que puede ser un grupo hidrocarburo C1 a C20, un grupo que contiene heteroátomos, silicio, germanio, estaño, plomo o fósforo, en donde el átomo del Grupo 15 o 16 también puede estar unido a nada o a un hidrógeno, un grupo que contiene un átomo del Grupo 14, un halógeno o un grupo que contiene heteroátomos, y en donde cada uno de los dos átomos del Grupo 15 también está unido a un grupo cíclico y opcionalmente puede estar unido a hidrógeno, un halógeno, un heteroátomo o un grupo hidrocarbilo, o un grupo que contiene un heteroátomo.

El Grupo 15 y el compuesto que contiene metales están representados por las fórmulas:

(Fórmula I)



(Fórmula II)



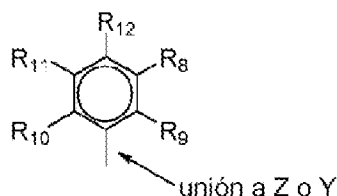
- 10 en donde M es un metal de transición del Grupo 3 a 12 o un metal del grupo principal del Grupo 13 o 14, o un metal del Grupo 4, 5 o 6, o un metal del Grupo 4, o circonio, titanio o hafnio, y cada X es independientemente un grupo saliente. X puede ser un grupo saliente aniónico. X puede ser hidrógeno, un grupo hidrocarbilo, un heteroátomo o un halógeno. X puede ser un alquilo, y puede ser 0 o 1 (cuando y es 0, el grupo L' está ausente), n es el estado de oxidación de M, que puede ser +3, +4, o +5, o puede ser +4, m es la carga formal del ligando YZL o YZL', que puede ser 0, -1, -2 o -3, o puede ser -2, L es un elemento del Grupo 15 o 16, preferiblemente nitrógeno, L' es un elemento del Grupo 15 o 16 o un grupo que contiene el Grupo 14, preferiblemente carbono, silicio o germanio, Y es un elemento del Grupo 15, preferiblemente nitrógeno o fósforo y más preferiblemente nitrógeno, Z es un elemento del Grupo 15, preferiblemente nitrógeno o fósforo, y más preferiblemente nitrógeno, y R¹ y R² son independientemente un grupo hidrocarbonado C1 a C20, un grupo que contiene heteroátomos que tiene hasta veinte átomos de carbono, silicio, germanio, estaño, plomo, halógeno o fósforo, preferiblemente un grupo alquilo, arilo o aralquilo C2 a C20, más preferiblemente un grupo alquilo C2 a C20 lineal, ramificado o cíclico, lo más preferiblemente un grupo hidrocarburo C2 a C6. R¹ y R² también pueden estar interconectados entre sí, R³ está ausente o es un grupo hidrocarburo, hidrógeno, un halógeno, un grupo que contiene heteroátomos, preferiblemente un grupo alquilo lineal, cíclico o ramificado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, más preferiblemente R³ está ausente, es hidrógeno o un grupo alquilo, y lo más preferiblemente hidrógeno, R⁴ y R⁵ son independientemente un grupo alquilo, un grupo arilo, grupo arilo sustituido, un grupo alquilo cíclico, un grupo alquilo cíclico sustituido, un grupo aralquilo cíclico, un grupo aralquilo cíclico sustituido o un sistema de anillos múltiples, preferiblemente que tiene hasta 20 átomos de carbono, más preferiblemente entre 3 y 10 átomos de carbono, e incluso más preferiblemente un grupo hidrocarburo C1 a C20, un grupo arilo C1 a C20 o un grupo aralquilo C1 a C20, o un grupo que contiene heteroátomos, por ejemplo PR₃ donde R es un grupo alquilo, R¹ y R² pueden estar interconectados entre sí, y/o R⁴ y R⁵ pueden estar interconectados entre sí, R⁶ y R⁷ están independientemente ausentes, o son hidrógeno, un grupo alquilo, halógeno, heteroátomo o un grupo hidrocarbilo, preferiblemente un grupo alquilo lineal, cíclico o ramificado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, más preferiblemente ausente, y R* está ausente, o es hidrógeno, un grupo que contiene un átomo del Grupo 14, un halógeno o un grupo que contiene heteroátomos.

- 35 Por "carga formal del ligando YZL o YZL'", se entiende la carga de todo el ligando sin el metal y los grupos salientes X.

Por "R¹ y R² también pueden estar interconectados" se entiende que R¹ y R² pueden estar unidos directamente entre sí o pueden estar unidos entre sí a través de otros grupos. Por "R⁴ y R⁵ también pueden estar interconectados" significa que R⁴ y R⁵ pueden estar unidos directamente entre sí o pueden estar unidos entre sí a través de otros grupos.

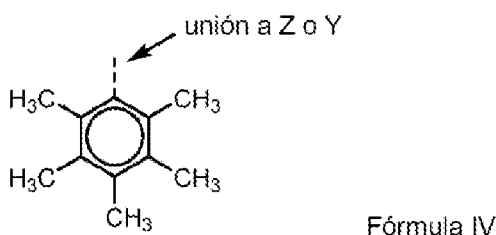
Un grupo alquilo pueden ser unos radicales alquilo lineales, ramificados, o radicales alquenilo, radicales alquinilo, radicales cicloalquilo o radicales arilo, radicales acilo, radicales aroilo, radicales alcoxi, radicales ariloxi, radicales alquiltio, radicales dialquilamino, radicales alcoxycarbonilo, radicales ariloxycarbonilo, radicales carbamoilo, radicales alquil- o dialquil-carbamoilo, radicales aciloxi, radicales acilamino, radicales aroilamino, radicales alquilenos lineales, ramificados o cíclicos o una combinación de los mismos. Un grupo aralquilo se define como un grupo arilo sustituido.

R⁴ y R⁵ pueden ser independientemente un grupo representado por la siguiente fórmula III:



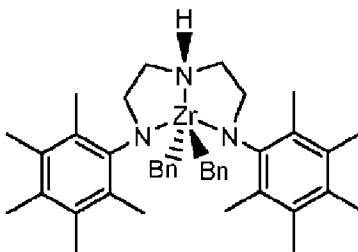
en donde cada uno de R⁸ a R¹² es independientemente hidrógeno, un grupo alquilo C1 a C40, un haluro, un heteroátomo, un grupo que contiene heteroátomos que contiene hasta 40 átomos de carbono, preferiblemente un grupo alquilo C1 a C20 lineal o ramificado, preferiblemente un grupo metilo, etilo, propilo o butilo, dos grupos R cualesquiera pueden formar un grupo cíclico y/o un grupo heterocíclico. Los grupos cíclicos pueden ser aromáticos. R⁹, R¹⁰ y R¹² pueden ser independientemente un grupo metilo, etilo, propilo o butilo (incluidos todos los isómeros). En una realización preferida, 3 cualesquiera de los grupos R de fórmula III pueden ser grupos metilo, y 2 cualesquiera de los otros grupos R de fórmula III pueden ser hidrógeno. En una realización preferida de la invención, R⁹, R¹⁰ y R¹² son metilo y R⁸ y R¹¹ son hidrógeno.

R⁴ y R⁵ pueden ser ambos un grupo representado por la siguiente fórmula IV:



donde M es un metal del Grupo 4, preferiblemente circonio, titanio o hafnio, e incluso más preferiblemente circonio; cada uno de L, Y y Z es nitrógeno; cada uno de R¹ y R² es -CH₂-CH₂-; R³ es hidrógeno; y R⁶ y R⁷ están ausentes.

El Grupo 15 y el compuesto que contiene metal pueden ser el Compuesto 1 (también denominado "dibencil bis(arilamido)Zr") representado a continuación:



En la representación del Compuesto 1, "Bn" indica un grupo bencilo.

Los compuestos catalizadores que contienen del grupo 15 y metales pueden prepararse mediante métodos conocidos en la técnica. En algunos casos, los métodos descritos en la patente europea EP 0 893 454 A1, el documento US 5.889.128 y las referencias citadas en el documento US 5.889.128 son adecuadas.

Una síntesis directa preferida de estos compuestos comprende hacer reaccionar el ligando neutro, (véase, por ejemplo, YZL o YZL' de fórmula I o II con MⁿX_n (M es un metal del Grupo 3 al 14, n es el estado de oxidación de M, cada X es un grupo aniónico, tal como haluro, en un disolvente no coordinante o débilmente coordinante, tales como éter, tolueno, xileno, benceno, cloruro de metileno y/o hexano u otro disolvente que tenga un punto de ebullición superior a 60 °C, de 20 a 150 °C (preferiblemente de 20 a 100 °C), preferiblemente durante 24 horas o más, después tratando la mezcla con un exceso (tal como cuatro o más equivalentes) de un agente alquilante, tales como bromuro de metilmagnesio en éter. Las sales de magnesio se retiran por filtración y el complejo metálico se aísla mediante

técnicas convencionales.

El compuesto que contiene Grupo 15 y metal puede prepararse mediante un método que comprende hacer reaccionar un ligando neutro, (véase por ejemplo YZL o YZL' de fórmula I o II) con un compuesto representado por la fórmula $M^{11}X_n$ (donde M es un metal del Grupo 3 al 14, n es el estado de oxidación de M, cada X es un grupo saliente aniónico) en un disolvente no coordinante o débilmente coordinante, a 20 °C o por encima, preferiblemente de 20 a 100 °C, tratando después la mezcla con un exceso de un agente alquilante, recuperando después el complejo metálico. El disolvente puede tener un punto de ebullición por encima de 60 °C, tales como tolueno, xileno, benceno y/o hexano. El disolvente puede comprender éter y/o cloruro de metileno.

Generalmente, los compuestos de metalloceno pueden incluir compuestos de sándwich medio y completo que tienen uno o más ligandos unidos a al menos un átomo de metal. Los compuestos de metalloceno típicos se describen generalmente como que contienen uno o más ligando o ligandos y uno o más grupo o grupos salientes unidos a al menos un átomo metálico.

Los ligandos generalmente están representados por uno o más anillo o anillos o sistema o sistemas de anillos abiertos, acíclicos o condensados o una combinación de los mismos. Estos ligandos, preferiblemente el anillo o anillos o sistema o sistemas de anillos pueden estar compuestos por átomos seleccionados de los átomos de los Grupos 13 a 16 de la Tabla Periódica de los Elementos. Los átomos pueden seleccionarse del grupo que consiste en carbono, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre, fósforo, germanio, boro y aluminio o una combinación de los mismos. El anillo o anillos o sistema o sistemas de anillos pueden estar compuestos por átomos de carbono tales como, pero no limitados a los ligandos de ciclopentadienilo o estructuras de ligando de tipo ciclopentadienilo u otra estructura de ligando de funcionamiento similar tales como un ligando pentadieno, uno ciclooctatetraendiilo o uno imida. El átomo de metal puede seleccionarse de los Grupos 3 a 15 y la serie de lantánidos o actínidos de la Tabla Periódica de los Elementos. El metal puede ser un metal de transición de los Grupos 4 a 12, o los Grupos 4, 5 y 6, o el metal de transición es del Grupo 4.

La composición catalizadora puede incluir uno o más compuestos catalizadores de metalloceno representados por la fórmula V:



donde M es un átomo de metal de la Tabla Periódica de los Elementos y puede ser un metal del Grupo 3 al 12 o de la serie de lantánidos o actínidos de la Tabla Periódica de los Elementos. M puede ser un metal de transición del Grupo 4, 5 o 6, o M es un metal de transición del Grupo 4, o M es circonio, hafnio o titanio. Los ligandos, L^A y L^B , pueden ser anillo o anillos o sistema o sistemas de anillos abiertos, acíclicos o condensados y pueden ser cualquier sistema de ligando auxiliar, incluyendo ligandos de ciclopentadienilo o ligandos de tipo ciclopentadienilo, sustituidos o no sustituidos, ligandos de tipo ciclopentadienilo que contienen heteroátomos sustituidos y/o heteroátomos. Los ejemplos no limitantes de ligandos incluyen ligandos de ciclopentadienilo, ligandos de ciclopentafenantreneilo, ligandos de indenilo, ligandos de bencindenilo, ligandos de fluorenilo, ligandos de octahidrofluorenilo, ligandos de ciclooctatetraendiilo, ligandos de ciclopentaciclododeceno, ligandos de azenilo, ligandos de azuleno, ligandos de pentaleno, ligandos de fosfoilo, fosfinimina (documento WO 99/40125), ligandos de pirrolilo, ligandos de pirozilo, ligandos de carbazolo, ligandos de borabenceno y similares, incluyendo versiones hidrogenadas de los mismos, por ejemplo ligandos de tetrahidroindenilo. L^A y L^B pueden ser cualquier otra estructura de ligando capaz de unirse π a M. El peso molecular atómico de L^A y L^B puede exceder 60 a.m.u. o puede exceder 65 a.m.u. L^A y L^B pueden comprender uno o más heteroátomos, por ejemplo, nitrógeno, silicio, boro, germanio, azufre y fósforo, en combinación con átomos de carbono para formar un anillo o sistema de anillos abierto, acíclico o preferiblemente condensado, por ejemplo, un ligando auxiliar de heterociclopentadienilo. Otros ligandos L^A y L^B incluyen, pero no se limitan a, amidas, fosfuros, alcóxidos, arilóxidos, imidas, carbólidos, borólidos, porfirinas, ftalocianinas, corrinas y otros poliazomacrociclos. Independientemente, cada L^A y L^B puede ser el mismo o diferente tipo de ligando que está unido a M. En una alternativa de Fórmula V, solo uno de L^A o L^B puede estar presente.

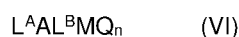
Independientemente, cada L^A y L^B puede estar sin sustituir o sustituido con una combinación de grupos R sustituyentes. Los ejemplos no limitantes de grupos R sustituyentes incluyen uno o más del grupo seleccionado de hidrógeno, o radicales alquilo lineales, ramificados, o radicales alquenilo, radicales alquinilo, radicales cicloalquilo o radicales arilo, radicales acilo, radicales aroilo, radicales alcoxi, radicales ariloxi, radicales alquiltio, radicales dialquilamino, radicales alcóxicarbonilo, radicales ariloxycarbonilo, radicales carbamoilo, radicales alquil- o dialquil-carbamoilo, radicales aciloxi, radicales acilamino, radicales aroilamino, radicales alquilenos lineales, ramificados o cíclicos o una combinación de los mismos. En una realización preferida, los grupos R sustituyentes tienen hasta 50 átomos distintos de hidrógeno, preferiblemente de 1 a 30 carbonos, que también pueden estar sustituidos con halógenos o heteroátomos o similares. Los ejemplos no limitantes de sustituyentes de alquilo R incluyen grupos metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, ciclopentilo, ciclohexilo, bencilo o fenilo y similares, incluyendo todos sus isómeros, por ejemplo butilo terciario, isopropilo y similares. Otros radicales hidrocarbilo incluyen fluorometilo, fluoroetilo, difluoroetilo, yodopropilo, bromohexilo, radicales organometaloides sustituidos con 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 incluyendo metoxi, etoxi,

propoxi, fenoxi, metilsulfuro y etilsulfuro. Los sustituyentes R que no son hidrógeno incluyen los átomos de carbono, silicio, boro, aluminio, nitrógeno, fósforo, oxígeno, estaño, azufre, germanio y similares, incluyendo olefinas tales como, pero no limitadas a sustituyentes olefinicamente insaturados que incluyen ligandos terminados en vinilo, por ejemplo but-3-enilo, prop-2-enilo, hex-5-enilo y similares. También, 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. También, un grupo R sustituyente puede formar un enlace sigma carbono con el metal M.

Otros ligandos pueden unirse al metal M, tales como al menos un grupo saliente Q. Q puede ser un ligando lábil monoaniónico que tiene un enlace sigma a M. Dependiendo del estado de oxidación del metal, el valor de n puede ser 0, 1 o 2, de manera que la Fórmula V anterior representa un compuesto catalizador de metalloceno neutro.

Los ejemplos no limitantes de ligandos Q pueden incluir bases débiles tales como aminas, fosfinas, 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. Dos o más Q pueden formar parte de un anillo condensado o un sistema de anillos. Otros ejemplos de ligandos Q incluyen aquellos sustituyentes para R como se describió anteriormente e incluyen ciclobutilo, ciclohexilo, heptilo, tolilo, trifluorometilo, tetrametileno, pentametileno, metilideno, metoxi, etoxi, propoxi, fenoxi, bis(N-metilamida), dimetilamida, radicales dimetilfosfuro y similares.

La composición catalizadora puede incluir uno o más compuestos catalizadores de metalloceno donde L^A y L^B de Fórmula V están puenteados entre sí por al menos un grupo puente, A, como se representa por la Fórmula VI.



Los compuestos de Fórmula VI se conocen como compuestos catalizadores puenteados, de metalloceno. L^A , L^B , M, Q y n son como se definió anteriormente. Los ejemplos no limitantes del grupo puente A incluyen grupos puente que contienen al menos un átomo del Grupo 13 a 16, a menudo denominado un resto divalente, tales como, pero no limitados a, al menos uno de un átomo de carbono, oxígeno, nitrógeno, silicio, aluminio, boro, germanio y estaño o una combinación de los mismos. El grupo puente A puede contener un átomo de carbono, silicio o germanio, preferiblemente A contiene al menos un átomo de silicio o al menos un átomo de carbono. El grupo puente A también puede contener grupos sustituyentes R como se definió anteriormente, incluyendo halógenos y hierro. Los ejemplos no limitantes del grupo puente A pueden estar representados por R'_2C , R'_2Si , $R'_2Si R'_2Si$, R'_2Ge , R'_2P , donde R' es independientemente, un grupo radical que es hidruro, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, halocarbilo, halocarbilo sustituido, organometaloide hidrocarbilo sustituido, organometaloide halocarbilo sustituido, boro disustituido, pnictógeno disustituido, calcógeno sustituido, halógeno o dos o más R' pueden unirse para formar un anillo o un sistema de anillos. Los compuestos catalizadores puenteados de metalloceno de Fórmula IV pueden tener dos o más grupos A puente (patente europea EP 0 664 301 B1).

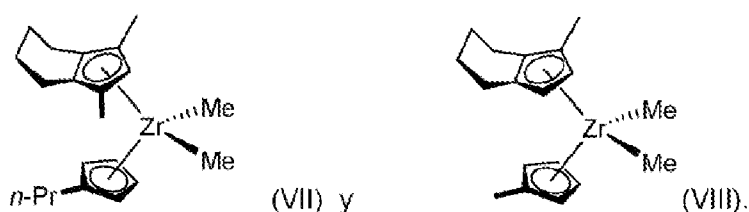
Los compuestos catalizadores de metalloceno pueden ser aquellos en los que los sustituyentes R de los ligandos L^A y L^B de Fórmulas V y VI están sustituidos con el mismo o diferente número de sustituyentes en cada uno de los ligandos. Los ligandos L^A y L^B de fórmulas V y VI pueden ser diferentes entre sí.

El sistema catalizador principal incluye un compuesto catalizador principal representado por la Fórmula II anterior, tal como un compuesto que tiene la fórmula $[(2,3,4,5,6-Me_5C_6)NCH_2CH_2]_2NHZrBn_2$, donde 2,3,4,5,6- Me_5C_6 representa un grupo pentametilfenilo y Bn es un grupo bencilo. Opcionalmente, el sistema catalizador principal puede incluir un segundo compuesto catalizador principal que puede estar representado por la Fórmula V anterior, tal como un compuesto de dicloruro de circonoceno, tal como dimetil (propilciclopentadienil)(1,3-dimetil-4,5,6,7-tetrahidroindenil)circonio.

La relación del compuesto catalizador principal al compuesto catalizador de compensación puede estar en el intervalo de 1:10 a 10:1, o de 1:1 a 8:1 o en el intervalo de 1:1 a 6:1.

El catalizador de compensación puede comprender un compuesto catalizador que puede estar representado por las Fórmulas VII y VIII a continuación; específicamente, la Fórmula VII está a la izquierda y muestra dimetil (propilciclopentadienil)(1,3-dimetil-4,5,6,7-tetrahidroindenil)circonio, mientras que la Fórmula VIII está a la derecha y muestra dimetil (metilciclopentadienil)(1-metil-4,5,6,7-tetrahidroindenil)circonio.

Fórmulas VII y VIII:



Como se emplea en esta memoria, el término "activador" puede incluir cualquier combinación de reactivos que aumente la velocidad a la que un compuesto de metal de transición oligomeriza o polimeriza monómeros insaturados, tales como olefinas. Un activador también puede afectar al peso molecular, grado de ramificación, contenido de comonomero u otras propiedades del oligómero o polímero. Los compuestos de metales de transición pueden activarse para la catálisis de oligomerización y/o polimerización de cualquier manera suficiente para permitir la coordinación o la oligomerización y/o polimerización catiónica.

Pueden utilizarse activadores de alumoxano como activador para una o más de las composiciones catalizadoras. El alumoxano o alumoxanos o aluminoxano o aluminoxanos son generalmente compuestos oligoméricos que contienen subunidades $-Al(R)-O-$, donde R es un grupo alquilo. Los ejemplos de alumoxanos incluyen metilalumoxano (MAO), metilalumoxano modificado (MMAO), etilalumoxano e isobutilalumoxano. Los alquilalumoxanos y los alquilalumoxanos modificados son adecuados como activadores de catalizadores, particularmente cuando el ligando abstraible es un haluro. También pueden usarse una mezcla de diferentes alumoxanos y alumoxanos modificados. Para descripciones adicionales, véanse las Patentes de EE.UU. 4,665,208; 4,952,540; 5,041,584; 5,091,352; 5,206,199; 5,204,419; 4,874,734; 4,924,018; 4,908,463; 4,968,827; 5,329,032; 5,248,801; 5,235,081; 5,157,137; 5,103,031; y las patentes europeas EP 0 561 476; EP 0 279 586; EP 0 516 476; EP 0 594 218; y el documento WO 94/10180.

Cuando el activador es un alumoxano (modificado o sin modificar), la cantidad máxima de activador puede seleccionarse para que sea un exceso molar de 5000 veces Al/M sobre el precursor del catalizador (por sitio catalítico metálico). Alternativa o adicionalmente, la cantidad mínima de activador a catalizador-precursor puede establecerse en una relación molar de 1:1.

Los compuestos de alquilo de aluminio u organoaluminio que pueden utilizarse como activadores (o eliminadores) incluyen trimetilaluminio, trietilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio y similares.

Los sistemas catalizadores pueden incluir un material de soporte o vehículo. Por ejemplo, el al menos uno o más compuestos catalizadores y/o uno o más activadores pueden depositarse sobre, ponerse en contacto con, vaporizarse con, unirse a o incorporarse dentro de, adsorberse o adsorberse en, o sobre, uno o más soportes o vehículos. Por lo tanto, los compuestos catalizadores descritos anteriormente, así como otros compuestos catalizadores de metales de transición y/o sistemas catalíticos pueden combinarse con uno o más materiales de soporte o vehículos usando uno de los métodos de soporte bien conocidos en la técnica o como se describe a continuación. Por ejemplo, un compuesto catalizador de metaloceno o un sistema catalizador está en forma soportada, por ejemplo, cuando se deposita sobre, se pone en contacto con o se incorpora dentro de, se adsorbe o se adsorbe en, o sobre, un soporte o vehículo.

Como se emplea en esta memoria, los términos "soporte" y "vehículo" se usan indistintamente y son cualquier material de soporte, incluyendo un material de soporte poroso, por ejemplo, talco, óxidos inorgánicos y cloruros inorgánicos. Otros vehículos incluyen materiales de soporte resinosos tales como poliestireno, soportes orgánicos funcionalizados o reticulados, tales como poliolefinas de poliestireno divinil benceno u otros compuestos poliméricos, zeolitas, arcillas o cualquier otro material de soporte orgánico o inorgánico y similares, o mezclas de los mismos.

Los materiales de soporte ilustrativos tales como óxidos inorgánicos incluyen óxidos metálicos de los Grupos 2, 3, 4, 5, 13 o 14. Los soportes preferidos incluyen sílice, que puede estar deshidratada o no, sílice ahumada, alúmina (véase, por ejemplo, el documento WO 99/60033), sílice-alúmina y mezclas de los mismos. Otros soportes útiles incluyen magnesita, titanita, circonita, cloruro de magnesio (documento US 5.965.477), montmorillonita (patente europea EP 0 511 665), filosilicato, zeolitas, talco, arcillas (documento US 6.034.187) y similares. También, pueden usarse combinaciones de estos materiales de soporte, por ejemplo, sílice-cromo, sílice-alúmina, sílice-titanita y similares. Los materiales de soporte adicionales pueden incluir aquellos polímeros acrílicos porosos descritos en la patente europea EP 0 767 184, que se incorpora en la presente memoria por referencia. Otros materiales de soporte incluyen nanocomposites como se describe en el documento WO 99/47598; aerogeles como se describe en el documento WO 99/48605; esferulitas como se describe en el documento U.S. 5.972.510; y perlas poliméricas como se describe en el documento WO 99/50311.

El material de soporte, tal como un óxido inorgánico, puede tener un área superficial en el intervalo de 10 m²/g a 700 m²/g, volumen de poro en el intervalo de 0,1 cm³/g a 4,0 cm³/g y tamaño de partícula promedio en el intervalo de 5 micrómetros a 500 micrómetros. Más preferiblemente, el área de la superficie del material de soporte puede estar en el intervalo de 50 m²/g a 500 m²/g, volumen de poro de 0,5 cm³/g a 3,5 cm³/g y tamaño medio de partícula de 10 micrómetros a 200 micrómetros. Lo más preferiblemente el área de la superficie del material de soporte puede estar en el intervalo de 100 m²/g a 400 m²/g, volumen de poro de 0,8 cm³/g a 3,0 cm³/g y tamaño medio de partícula es de 5 micrómetros a 100 micrómetros. El tamaño de poro promedio del portador generalmente tiene un tamaño de poro en el intervalo de 10 Angstroms a 1000 Angstroms, alternativamente de 50 Angstroms a 500 Angstroms y en algunas realizaciones de 75 Angstroms a 350 Angstroms.

Los compuestos catalizadores pueden estar soportados sobre el mismo soporte o sobre soportes separados junto con un activador, o el activador puede usarse en una forma no soportada, o puede depositarse sobre un soporte diferente de los compuestos catalizadores soportados, o cualquier combinación de los mismos. Esto puede lograrse mediante cualquier técnica comúnmente usada en la técnica.

Existen diversos otros métodos en la técnica para soportar un compuesto catalizador de polimerización o un sistema catalizador. Por ejemplo, los compuestos catalizadores de metalloceno pueden contener un ligando unido a polímero como se describe en, por ejemplo, los documentos US 5.473.202 y US 5.770.755. Los compuestos catalizadores de metalloceno pueden secarse por pulverización como se describe en, por ejemplo, el documento US 5.648.310. El soporte usado con los compuestos catalizadores de metalloceno puede funcionalizarse, como se describe en la patente europea EP 0 802 203, o al menos un sustituyente o grupo saliente se selecciona como se describe en el documento US 5.688.880.

Las resinas de polietileno descritas en la presente memoria pueden prepararse mediante procesos en fase gaseosa. Las resinas pueden prepararse en un solo reactor. Las resinas de polietileno descritas en el presente documento también pueden prepararse en un reactor de fase gaseosa única. En una realización de la invención, el reactor es un reactor de polimerización de lecho fluidizado en fase gaseosa.

El polietileno puede producirse usando un reactor de fase gaseosa escalonado. Los sistemas de polimerización comerciales se describen en, por ejemplo, "Volume 2, Metallocene-Based Polyolefins", en las páginas 366-378 (John Scheirs & W. Kaminsky, eds. John Wiley & Sons, Ltd. 2000); las patentes de EE.UU. 5,665,818; 5,677,375; y 6,472,484; y las patentes europeas EP 0 517 868 y EP 0 794 200.

Los procesos en fase gaseosa pueden utilizar un reactor de lecho fluidizado. Un reactor de lecho fluidizado puede incluir una zona de reacción y una denominada zona de reducción de velocidad. La zona de reacción puede incluir un lecho de partículas de polímero en crecimiento, partículas de polímero formadas y una cantidad menor de partículas de catalizador fluidizadas por el flujo continuo del monómero gaseoso y diluyente para eliminar el calor de polimerización a través de la zona de reacción. Opcionalmente, algunos de los gases recirculados pueden enfriarse y comprimirse para formar líquidos que aumentan la capacidad de eliminación de calor de la corriente de gas circulante cuando se vuelven a admitir en la zona de reacción. Puede determinarse fácilmente una tasa adecuada de flujo de gas mediante un simple experimento. La composición del monómero gaseoso en la corriente de gas circulante puede ser a una velocidad igual a la velocidad a la que el producto polimérico particulado y el monómero asociado con él pueden retirarse del reactor y la composición del gas que pasa a través del reactor puede ajustarse para mantener una composición gaseosa esencialmente en estado estacionario dentro de la zona de reacción. El gas que sale de la zona de reacción puede pasar a la zona de reducción de velocidad donde se eliminan las partículas arrastradas. Las partículas más finas y el polvo pueden eliminarse en un ciclón y/o un filtro fino. El gas puede pasar a través de un intercambiador de calor donde se puede eliminar el calor de polimerización, comprimidos en un compresor y luego devueltos a la zona de reacción. Los detalles adicionales del reactor y los medios para operar el reactor se describen en, por ejemplo, las Patentes de EE.UU. 3,709,853; 4,003,712; 4,011,382; 4,302,566; 4,543,399; 4,882,400; 5,352,749; y 5,541,270; la patente europea EP 0802202; y patente belga n.º 839,380.

La temperatura del reactor del proceso de lecho fluidizado puede variar de 30 °C o 40 °C o 50 °C a 90 °C o 100 °C o 110 °C o 120 °C o 150 °C. En general, la temperatura del reactor puede hacerse funcionar a la temperatura más alta factible teniendo en cuenta la temperatura de sinterización del producto polimérico basado en etileno dentro del reactor. Independientemente del proceso utilizado para fabricar las poliolefinas, p. ej., polietileno bimodal, la temperatura de polimerización o temperatura de reacción debe estar por debajo de la temperatura de fusión o "sinterización" del polímero basado en etileno que se va a formar. Por lo tanto, el límite de temperatura superior puede ser la temperatura de fusión de la poliolefina producida en el reactor.

Puede usarse hidrógeno gaseoso en la polimerización de olefinas para controlar las propiedades finales de la poliolefina, como se describe en el "Polypropylene Handbook", en las páginas 76-78 (Hanser Publishers, 1996). La cantidad de hidrógeno en la polimerización puede expresarse como una relación molar con respecto al monómero polimerizable total, por ejemplo, etileno, o una mezcla de etileno y 1-hexeno o propileno. La cantidad de hidrógeno usada en el proceso de polimerización puede ser una cantidad necesaria para lograr el MFR o FI deseado de la resina de poliolefina final. La cantidad de hidrógeno usada en el proceso de polimerización también puede ser una cantidad necesaria para lograr una distribución de peso molecular bimodal deseada entre el componente de alto peso molecular y el componente de bajo peso molecular de una poliolefina bimodal.

El sistema catalizador también puede usarse para controlar más las propiedades de la resina de polietileno. Por ejemplo, la cantidad de catalizador de compensación puede ajustarse para modificar la relación en el reactor de los compuestos catalíticos del sistema catalizador para lograr un índice de flujo o una división del índice de flujo deseados. El catalizador de compensación puede suministrarse directamente al reactor por separado del compuesto catalizador principal del sistema catalizador. El catalizador de compensación también puede mezclarse con el compuesto catalizador principal del sistema catalizador antes de suministrarlo al reactor. El catalizador de compensación también puede mezclarse continuamente con los otros compuestos del sistema catalizador y la mezcla resultante puede suministrarse de forma continua al reactor. El catalizador de compensación puede mezclarse continuamente con un catalizador soportado y la mezcla resultante puede suministrarse de forma continua al reactor. El catalizador de compensación puede ser un catalizador soportado o un catalizador no soportado. Cuando el catalizador de compensación es un catalizador no soportado, puede soportarse "en línea", por ejemplo, poniéndolo en contacto con un catalizador soportado antes de suministrar al reactor. El catalizador de compensación soportado puede comprender un activador que puede activar el catalizador de compensación "en línea" antes de suministrar al reactor.

El catalizador de compensación puede proporcionarse en una forma que sea igual o diferente a la de los compuestos catalizadores principales del sistema catalizador. Sin embargo, tras la activación por un activador adecuado, la especie de catalizador activo resultante del catalizador triturado puede ser la misma que la especie de catalizador activo resultante de uno de los al menos dos compuestos catalíticos diferentes del catalizador. La persona experta en la técnica apreciaría que, por ejemplo, un dihaluro de metaloceno y un dialquilo de metaloceno pueden producir la misma especie de catalizador activo tras el tratamiento con un activador adecuado. Por ejemplo, un metaloceno tal como (propilciclopentadienil)(1,3-dimetil-4,5,6,7-tetrahidroindenil)circonio(X)₂ (donde X puede ser un haluro, alquilo o cualquier otro grupo saliente como se describió anteriormente) puede usarse en forma de dicloruro para hacer un catalizador soportado. Cuando se usa como catalizador de compensación, puede proporcionarse en forma de dialquilo, tal como en forma de dimetilo. Esto puede ser ventajoso con respecto a la solubilidad donde las formas de dialquilo pueden tener una mayor solubilidad en, por ejemplo, hidrocarburos alifáticos.

El sistema catalizador puede incluir un sistema catalizador soportado por sílice que incluye un compuesto catalizador del Grupo 15 y que contiene metal y un compuesto catalizador de metaloceno. El sistema catalizador también puede incluir un catalizador de compensación que comprende un compuesto catalizador de metaloceno. También puede proporcionarse un activador o cocatalizador sobre el soporte, tal como MAO.

El sistema catalizador puede comprender al menos uno, dos o más, compuesto o compuestos catalizadores que comprenden un átomo de titanio, circonio o hafnio. El sistema catalizador puede comprender al menos uno, dos o más, de:

(pentametilciclopentadienil)(propilciclopentadienil)MX₂,

(tetrametilciclopentadienil)(propilciclopentadienil)MX₂,

(tetrametilciclopentadienil)(butilciclopentadienil)MX₂,

(n-propilciclopentadienil)(1,3-dimetil-4,5,6,7-tetrahidroindenil)MX₂

(metilciclopentadienil)(1,3-dimetil-4,5,6,7-tetrahidroindenil)MX₂

(ciclopentadienil)(1,3-dimetil-4,5,6,7-tetrahidroindenil)MX₂

(metilciclopentadienil)(1-metil-4,5,6,7-tetrahidroindenil)MX₂

Me₂Si(indenil)₂MX₂,

Me₂Si(tetrahidroindenil)₂MX₂,

(n-propil ciclopentadienil)₂MX₂,

(n-butil ciclopentadienil)₂MX₂,

(1-metil, 3-butil ciclopentadienil)₂MX₂,

HN(CH₂CH₂N(2,4,6-Me₃fenil))₂MX₂,

HN(CH₂CH₂N(2,3,4,5,6-Me₅Fenil))₂MX₂,

(n-propilciclopentadienil)(tetrametilciclopentadienil)MX₂,

(n-butilciclopentadienil)₂MX₂,

(n-propilciclopentadienil)₂MX₂ y mezclas de los mismos,

en donde M es Zr o Hf y X se selecciona de F, Cl, Br, I, Me, bencilo, CH₂SiMe₃ y alquilos o alquenos C₁ a C₅.

La relación molar de hidrógeno a monómero total (H₂:monómero) puede estar en un intervalo de más de 0,0001, más de 0,0005 o más de 0,001 y menos de 10, menos de 5, menos de 3 o menos de 0,10, en donde un intervalo deseable puede incluir cualquier combinación de cualquier límite superior de relación molar con cualquier límite inferior de relación molar descrito en la presente memoria. Expresado de otra manera, la cantidad de hidrógeno en el reactor en cualquier momento puede variar hasta 5000 ppm, hasta 4.000 ppm, o hasta 3.000 ppm, o entre 50 ppm y 5.000 ppm, o entre 500 ppm y 2.000 ppm.

Las presiones de uno o más reactores en un proceso en fase gaseosa (ya sea de una sola fase o dos o más fases) pueden variar de 690 kPa (100 psig) a 3448 kPa (500 psig). Por ejemplo, pueden variar de 1.379 kPa (200 psig) a 2.759 kPa (400 psig) o de 1.724 kPa (250 psig) a 2.414 kPa (350 psig).

El sistema catalizador puede usarse para producir una resina de polietileno bimodal que tenga un índice de flujo en el intervalo de 5 a 60 dg/min y una densidad mayor o igual a 0,949 g/cm³, tal como en el intervalo de 0,953 a 0,96 g/cm³.

Cuando se usa para producir tal resina de polietileno bimodal en un reactor de fase gaseosa, las condiciones del reactor pueden incluir una temperatura en el intervalo de 100 °C a 120 °C, tales como de 105 °C a 110 °C, y una relación de hidrógeno a etileno en el intervalo de 0,0010 a 0,0020, sobre una base molar. Cuando el hinchamiento deseado es alto, la relación de hidrógeno a etileno puede controlarse para que sea menos de 0,00140, sobre una base molar; cuando el hinchamiento deseado es bajo, la relación de hidrógeno a etileno puede controlarse para que sea superior a 0,00145 sobre una base molar, tal como en el intervalo de 0,00145 a 0,00155, sobre una base molar.

Las resinas de polietileno pueden usarse en una amplia diversidad de productos y aplicaciones de uso final. Las resinas de polietileno también se pueden mezclar y/o coextrudir con cualquier otro polímero. Los ejemplos no limitantes de otros polímeros incluyen polietilenos lineales de baja densidad, elastómeros, plastómeros, polietileno de alta presión y baja densidad, polietilenos de alta densidad, polipropilenos y similares. Las resinas descritas en el presente documento pueden usarse para producir componentes o productos moldeados por soplado, entre otros diversos usos finales. Las resinas de polietileno y mezclas de las mismas pueden ser útiles en funciones de formación tales como extrusión y coextrusión de películas, láminas y fibras, así como moldeo por soplado, moldeo por inyección y moldeo rotativo. Las películas pueden incluir películas sopladas o fundidas formadas por coextrusión o por laminación útiles tales como película retráctil, papel película, película estirable, películas de sellado, películas orientadas, envasado de aperitivos, bolsas resistentes, sacos de comestibles, envasado de alimentos horneados y congelados, envases médicos, revestimientos industriales, membranas, etc. en aplicaciones de contacto con alimentos y sin contacto con alimentos. Las fibras pueden incluir operaciones de hilado fundido, hilado en solución y fibras sopladas fundidas para su uso en forma tejida o no tejida para hacer filtros, telas para pañales, prendas médicas, geotextiles, etc. Los artículos extruidos pueden incluir tubos médicos, revestimientos de cables y alambres, tuberías, geomembranas y revestimientos para estanques. Los artículos moldeados pueden incluir construcciones de una o varias capas en forma de botellas, tanques, grandes artículos huecos, recipientes rígidos para alimentos y juguetes, etc.

Realizaciones específicas de la invención

Composición. La resina granular, producida por el reactor de fase gaseosa, se mezcla con 1000 ppm de cada uno de Irganox 1010 (BASF) e Irgafos 168 (BASF) en un mezclador de cinta y después se mezcla en una extrusora de doble tornillo ZSK-40, que produce gránulos cortados en hebras.

Propiedades de la resina compuesta

Los índices de flujo, I2, I5 e I21, se miden de acuerdo con ASTM D1238 a 190 °C y 2,16 kg, 5 kg y 21,6 kg, respectivamente.

La densidad se mide usando ASTM D792.

La rigidez se caracteriza por medir el módulo secante a una deformación del 2 % a una velocidad de prueba de 13 mm/min (0,5 pulg./min) según ASTM D 790-99 Método B.

Las propiedades de tracción se miden de acuerdo con ASTM D638 usando una máquina de un solo cabezal a una velocidad de prueba de 52 mm/min (2 in/min).

La resistencia al agrietamiento por tensión ambiental (ESCR) se mide usando el método de banda doblada, como se describe en ASTM D1693, Método B (10 % Igepal).

Los especímenes para Módulo Secante, Propiedades de tracción y pruebas ESCR se cortan con troquel de placas moldeadas por compresión fabricadas según ASTM D-4703-00 Anexo A1 Procedimiento C.

La tenacidad se mide mediante la resistencia al impacto Charpy (con muescas) a -40 °C a través de ISO 179.

Condiciones cromatográficas de GPC. El sistema cromatográfico consiste en un cromatógrafo GPC de alta temperatura PolymerChar GPC-IR (Valencia, España) equipado con un detector de infrarrojos de longitud de onda multifija IR5. El horno de disolución de la muestra se fija a 160 °C y el compartimento de la columna se hace funcionar a 150 °C. Las columnas son 4 columnas Agilent Technologies "Mixtas A" de 30 cm y 20 micrómetros. El disolvente cromatográfico es 1,2,4 triclorobenceno y contiene 200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT). La fuente de disolvente se burbujea con nitrógeno. El volumen de inyección es de 200 microlitros y el caudal es de 1,0 ml/minuto. Se preparan muestras de polietileno a 2 mg/ml usando la adición automática de disolvente GPC-IR con un tiempo de disolución de 3 horas.

Mediciones convencionales de GPC. Para mediciones de peso molecular convencionales, el conjunto de columnas GPC está calibrado con 21 patrones de poliestireno de distribución estrecha de peso molecular con pesos moleculares que van de 580 a 8.400.000 y están dispuestos en 6 mezclas "cóctel" con al menos una década de separación entre pesos moleculares individuales. Los patrones se compran de Agilent Technologies. Los patrones de poliestireno se fabrican a 0,025 gramos en 50 mililitros de disolvente para pesos moleculares iguales o superiores a 1.000.000, y 0,05 gramos en 50 mililitros de disolvente para pesos moleculares inferiores a 1.000.000. Los patrones de poliestireno se disuelven previamente a 80 °C con agitación suave durante 30 minutos. Los pesos moleculares de máximos de patrón de poliestireno se convierten en pesos moleculares de polietileno usando la siguiente ecuación (como se describe en Williams y Ward, *J. Polym. Sci., Polym. Let.*, 6, 621 (1968)).: $M_{\text{polietileno}} = A \times (M_{\text{poliestireno}})^B$ donde M

es el peso molecular, A tiene un valor de 0,4316 para los resultados de GPC convencionales y aproximadamente 0,41 para los cálculos de Mw de la estructura principal del detector triple (haciendo referencia a un valor A que produce 52.000 Mw para el poli homopolímero lineal NBS 1475) y B es igual a 1,0. Se usa un polinomio de tercer grado para ajustar los respectivos puntos de calibración de polietileno equivalente. Los cálculos de distribución de peso molecular y momento de peso molecular se calculan usando el software PolymerChar "GPC One".

Mediciones de hinchamiento capilar (extruido). La prueba de hinchamiento, capilar o extruido, se usa para evaluar el hinchamiento medio del extruido de una hebra de polímero que sale de la boquilla de una extrusora, en un intervalo de tiempo representativo de un proceso de fabricación, tal como el proceso de moldeo por soplado. Se produce una hebra de polímero mediante un reómetro capilar accionado por pistón (Göttfert Rheograph 2003 equipado con un cilindro de 12 mm de diámetro y una matriz circular de 1 mm de diámetro y 10 mm de longitud, con un ángulo de entrada de 90°) a velocidades de cizallamiento de 300 s⁻¹ o 1000 s⁻¹ y a una temperatura de 190 °C. El caudal volumétrico se mantiene constante. La hebra se corta a una distancia de 4 cm de la salida de la matriz y se pone en marcha el temporizador. Cuando la hebra alcanza una longitud total de 27 cm (es decir, una longitud incremental de 23 cm después de que se inicia el temporizador), el temporizador se detiene. Los materiales de alto hinchamiento producen un extruido más grueso cuya longitud crece más lentamente que la de los materiales de menor hinchamiento. El tiempo registrado para que la hebra alcance la longitud incremental de 23 cm se relaciona con el hinchamiento del extruido. La medición se repite cinco veces, para tener en cuenta la variabilidad de la medición, y se informa el resultado promedio. El hinchamiento del extruido se indica en la presente memoria como el tiempo, t₁₀₀₀ segundos, requerido para que el extruido cubra la distancia de 23 cm cuando se extrude a una velocidad de cizallamiento de 1000 1/s.

Mediciones de resistencia a la fusión. La resistencia a la fusión se mide a 190 °C usando un Göttfert Rheotens™ conectado en serie a un reómetro capilar Rheo-Tester™ 2000. Una boquilla capilar de 30 mm de longitud, un diámetro de 2 mm y un ángulo de entrada de 180° se usan para extrudir la resina. Se deja que la muestra se funda en el barril del reómetro durante diez minutos, seguido de extrusión a través de la boquilla a una velocidad de cizallamiento de aprox. 38,2 s⁻¹. A medida que la hebra de muestra sale de la boquilla, se absorbe por un par de ruedas que giran en sentido contrario que giran con velocidad creciente (aceleración de 2,4 mm/s²) para extraer la hebra. La resistencia del material contra la caída se informa en un gráfico de fuerza F (cN) frente a la velocidad de reducción v (mm/s). La velocidad inicial de las ruedas se ajusta para igualar la velocidad de la hebra de modo que se mida una fuerza inicial de cero. La prueba termina con la rotura de la hebra. La resistencia de la masa fundida se indica como el promedio de los valores de fuerza de tracción registrados entre 50 - 100 mm/s o 40 - 80 mm/s.

Ejemplo 1A - Preparación del sistema catalizador bimodal 1. El polietileno bimodal se produce mediante polimerización en fase gaseosa en un reactor único con un sistema catalítico que incluye bis (2-pentametilfenilamido) etil) circonio dibencilo secado por aspersión, metilalumoxano (MAO) y sílice pirogénica marca CAB-O-SIL TS-610 en suspensión de aceite mineral como catalizador principal (Catalizador 1A). También se suministra al reactor un catalizador de compensación que se prepara como una mezcla del 0,04 % en peso de dimetil (metilciclopentadienil)(1-metil-tetrahidroindenil)circonio en isopentano. El catalizador de compensación (Catalizador 1B) se añade durante el proceso de polimerización como un suministro de compensación de catalizador en línea con la suspensión de catalizador principal para ajustar las propiedades del índice de flujo del polietileno bimodal.

Ejemplo 1B: proceso de polimerización del polímero 1. El polietileno bimodal se produce en un reactor de polimerización de fase gaseosa única usando el sistema catalizador del Ejemplo 1A. El reactor de fase gaseosa empleado es un reactor de lecho fluidizado continuo. Para la ejecución experimental, el catalizador 1A y el catalizador 1B se cosuministran en línea a través de un tubo de inyección de acero inoxidable 1/8" en el reactor de lecho fluidizado. La composición del gas del reactor se controla midiendo los suministros al reactor a una velocidad suficiente para mantener una presión parcial de etileno de 220 psi, relación molar 0,0030 de n-hexeno/C₂, relación molar 0,0035 de H₂/C₂ y 11,6 % en moles de isopentano. La temperatura del reactor es de 95 °C y el tiempo de residencia del reactor es de aprox. 3,1 horas. El peso del lecho del reactor se mantiene descargando resina granular en un tanque de descarga donde se purga con nitrógeno antes de verse en un paquete de fibras que se purga nuevamente con una mezcla de vapor/nitrógeno. El índice de flujo del polímero a base de etileno se controla ajustando la relación entre el suministro del Catalizador 1B y el suministro del Catalizador 1A, donde proporciones más altas elevan el índice de flujo del polímero resultante. Las condiciones del proceso del reactor se muestran en la Tabla 1, mientras que las propiedades del polímero basado en etileno (resina compuesta) se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo 2A - Preparación del sistema catalizador bimodal 2. El polietileno bimodal se produce mediante polimerización en fase gaseosa en un reactor único con un sistema catalítico que incluye bis (2-pentametilfenilamido) etil) circonio dibencilo secado por aspersión, dimetil (propilciclopentadienil)(1,3-dimetil-tetrahidroindenil)circonio, metilalumoxano (MAO) y sílice pirogénica marca CAB-O-SIL TS-610 en suspensión de aceite mineral como catalizador principal (Catalizador 2A). También se suministra al reactor un catalizador de compensación (Catalizador 2B) que se prepara como una mezcla del 0,04 % en peso de dimetil (propilciclopentadienil)(1,3-dimetil-tetrahidroindenil)circonio en isopentano. El catalizador de compensación se añade durante el proceso de polimerización como un suministro de compensación de catalizador en línea con la suspensión de catalizador para ajustar las propiedades del índice de flujo del polietileno bimodal.

Ejemplo 2B: proceso de polimerización del polímero 2. Se repite el Ejemplo 1B excepto cuando se indica. Para la ejecución experimental, el Catalizador 2A y el Catalizador 2B se cosuministran en línea a través de un tubo de inyección

de acero inoxidable 1/8" en el reactor de lecho fluidizado. La composición del gas del reactor se controla midiendo los suministros al reactor a una velocidad suficiente para mantener una relación molar 0,0018 de n-hexeno/C₂, relación molar 0,0011 de H₂/C₂ y 10,7 % en moles de isopentano. La temperatura del reactor es de 105 °C y el tiempo de residencia del reactor es de aprox. 3,4 horas. Las condiciones del proceso del reactor se muestran en la Tabla 1, mientras que las propiedades del polímero basado en etileno (resina compuesta) se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo Comparativo 1 (no es una realización de la invención). Para el experimento comparativo, el catalizador PRODIGY™ BMC-300, disponible en el mercado de Univation Technologies (Houston, Tx) se suministra a un reactor de polietileno UNIPOL™ a escala comercial a través de un tubo de inyección de 1/4". UT-TR-300, un cosuministro de compensación de metaloceno disponible en el mercado de Univation Technologies (Houston, Tx) se suministra en el mismo tubo de inyección de 1/4" a una velocidad suficiente para proporcionar el índice de flujo de resina deseado. La composición del gas del reactor se controla midiendo los suministros al reactor a una velocidad suficiente para mantener una presión parcial de etileno de 220 psi, relación molar 0,0011 de n-hexeno/C₂, relación molar 0,0013 de H₂/C₂ y 14,9 % en moles de isopentano. CA-300, un aditivo disponible en el mercado de Univation Technologies (Houston, Tx) se suministra por separado al reactor para mantener una concentración de aproximadamente 45 ppm en peso basada en la velocidad de suministro de etileno al reactor. La temperatura del reactor es nominalmente de 105 °C y el tiempo de residencia del reactor es de aprox. 3,45 horas. El peso del lecho del reactor se mantiene descargando resina granular en tanques de descarga donde se purga con nitrógeno antes de ser transportada a un depósito de purga de producto para la desactivación con vapor de los componentes residuales del catalizador y purgando adicionalmente para eliminar los hidrocarburos residuales. Las condiciones del proceso del reactor se muestran en la Tabla 1, mientras que las propiedades del polímero basado en etileno (resina compuesta) se muestran en la Tabla 2.

Tabla 1 - Condiciones del proceso del reactor

N.º de ejemplo	1	2	E. C. 1
Temperatura del lecho del reactor, °C	95,0	105,0	105,2
Presión total del reactor, MPa (psig)	2,414 (350,2)	2,407 (349,2)	1,850 (268,4)
Peso del lecho, kg (lb)	51,6 (113,8)	48,3 (106,5)	14.945,8 (32.950)
Altura del lecho, metros (pies)	1,9 (6,3)	2,0 (6,6)	11,8 (39)
Velocidad del gas del reactor, metros/s (pies/s)	0,44 (1,45)	0,57 (1,88)	0,60 (1,99)
Presión parcial de etileno, MPa (psi)	1,518 (220,2)	1,517 (220,1)	1,516 (219,9)
relación molar C ₆ /C ₂	0,0030	0,0018	0,0011
relación molar H ₂ /C ₂	0,0035	0,0011	0,0013
% en moles de isopentano	11,6	10,7	14,9

Tabla 2. Propiedades de la resina compuesta

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	E.C. 1
I2 (g/10 min)	0,20	0,15	0,13
I21 (g/10 min)	33,4	30,7	29,8
I5 (g/10 min)	1,01	1,05	0,89
I21/I2	163,6	208,6	234,3
I21/I5	33,2	29,2	33,4
Densidad (g/cm ³)	0,9591	0,9592	0,9590
Mn GPC (g/mol)	7799	11585	11835
Mw GPC (g/mol)	241878	319109	325706
Mw/Mn GPC	31,0	27,6	27,5
Mz GPC (g/mol)	2283564	3474930	3569145
Mz/Mw GPC	9,4	10,9	11,0
Mz+1 GPC	6119634	7907921	8115077

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	E.C. 1
División (%)	41,2	23,6	27,0
Mn LMW	5143	9358	8908
Mw LMW	19657	42216	35208
Mz LMW	48367	84300	73684
Mn HMW	104516	337941	253442
Mw HMW	556898	1226693	1120506
Mz HMW	2351773	3989019	4016244
Mz/Mw HMW	4,2	3,3	3,6
ESCR (10 %) F₅₀ (h)	>1000	662	168
Módulo secante al 2 % (ksi)	163,0	165,9	173,4
Esfuerzo @ rotura (%)	708	700	746
Esfuerzo @ rendimiento (%)	9,0	8,7	8,5
Estrés @ rotura [MPa (psi)]	28,32 (4108)	26,67 (3869)	29,44 (4270)
Estrés @ rendimiento [MPa (psi)]	29,90 (4337)	29,77 (4319)	30,52 (4428)
Charpy -40 Grados C (kJ/m²)	7,2	8,3	7,2
Hinchamiento capilar t1000 (s)	6,1	7,7	7,0
Resistencia al fundido (cN)	8,5	10,6	10,5

La distribución del peso molecular de cada polímero determinada por GPC se muestra en la FIG. 1.

REIVINDICACIONES

1. Un polímero basado en etileno que comprende un componente de mayor peso molecular (componente HMW) y un componente de menor peso molecular (componente LMW), estando caracterizado el polímero basado en etileno por una densidad mayor o igual a 0,949 g/cm³, medido según ASTM D792, una relación de Mw/Mn de 25 a 35, una ESCR de al menos 600 h medida según ASTM D-1693, Condición B (Igepal 10 %) y por una distribución de peso molecular promedio ponderado bimodal con un mínimo local en un intervalo de log (peso molecular) 4 a 6 entre un máximo que representa el componente HMW y un máximo que representa el componente LMW, según se determina por el análisis de cromatografía de permeación en gel (GPC), del polímero basado en etileno, y en donde el polímero basado en etileno tiene una división y la división del polímero basado en etileno es de 20% a 45%.
2. El polímero basado en etileno de la reivindicación 1, en donde el polímero basado en etileno es una resina de polietileno y tiene una ESCR de al menos 650 h.
3. El polímero basado en etileno de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde el polímero basado en etileno tiene una relación de flujo de fundición (I21/I5) en el intervalo de 15 a 45 medido según ASTM D1238 (I21 y I5 medidos a 190 °C y 21,6 kg o 5,0 kg de peso respectivamente) y un índice de flujo (I21) en el intervalo de 15 a 61.
4. Polímero basado en etileno de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde el Mz/Mw del componente de alto peso molecular es de 3,5 a 5.
5. El polímero basado en etileno de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde el polímero basado en etileno tiene un hinchamiento capilar t1000 (s) de al menos 6 segundos.
6. Una composición que comprende dibencil bis(2-pentametilfenilamido)etil)circonio y al menos uno de dimetil (metilciclopentadienil)(1-metil-tetrahidroindenil)circonio y dimetil (propilciclopentadienil)(1,3-dimetil-tetrahidroindenil)circonio.
7. Un proceso para copolimerizar etileno y una o más alfa-olefinas en un solo reactor de polimerización de olefinas utilizando un sistema catalizador, un activador y un soporte para producir un polímero basado en etileno, comprendiendo el proceso combinar etileno y al menos un comonómero de alfa-olefina en presencia de un sistema catalizador, un activador y un soporte, en donde el sistema catalizador comprende un catalizador principal y un catalizador de compensación, en donde el catalizador principal comprende dibencil bis(2-pentametilfenilamido)etil)circonio y en donde el catalizador de compensación comprende al menos uno de dimetil (propilciclopentadienil)(1,3-dimetil-tetrahidroindenil)circonio y/o dimetil (metilciclopentadienil)(1-metil - tetrahidroindenil)circonio.
8. El proceso de la reivindicación 7 en donde el polímero basado en etileno que se produce es un polímero basado en etileno que tiene un componente de peso molecular más alto y un componente de peso molecular más bajo y una distribución de peso molecular bimodal, estando caracterizado el polímero basado en etileno por una densidad mayor o igual a 0,949 g/cm³, medido según ASTM D792, una relación de Mw/Mn de 25 a 35, una ESCR de al menos 600 h medida según ASTM D-1693, Condición B (Igepal 10 %) y por una distribución de peso molecular promedio ponderado bimodal con un mínimo local en un intervalo de log (peso molecular) 4 a 6 entre un máximo que representa el máximo del componente HMW y un máximo que representa el máximo del componente LMW, según se determina por el análisis de cromatografía de permeación en gel (GPC), del polímero basado en etileno.
9. Un artículo fabricado usando el polímero basado en etileno de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.
10. El artículo de la reivindicación 9 en donde el artículo se prepara mediante moldeo por soplado.

Figura 1. Superposición de GPC

