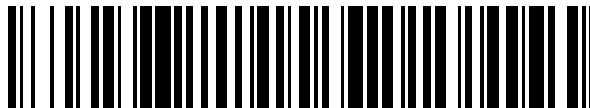


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 928 549**

51 Int. Cl.:

**C08F 210/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.04.2016 PCT/US2016/028545**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.10.2016 WO16172279**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.04.2016 E 16720272 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.09.2022 EP 3286233**

54 Título: **Copolímeros de polietileno que tienen una distribución de comonomero particular**

30 Prioridad:

**23.04.2015 US 201562151816 P**

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

**21.11.2022**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KUHLMAN, ROGER L.**

74 Agente/Representante:

**DEL VALLE VALIENTE, Sonia**

**ES 2 928 549 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Copolímeros de polietileno que tienen una distribución de comonomero particular

5 **Campo**

La presente descripción se refiere a copolímeros de polietileno que tienen una distribución de comonomero particular, a métricas novedosas para describir la distribución de comonomero y a métodos para obtener las métricas.

10

**Antecedentes**

El documento WO 2008/002524 se refiere generalmente a copolímeros de etileno alfa olefina que tienen densidades de aproximadamente 0,927 g/cm<sup>3</sup> o más y procesos para hacer los mismos. El documento WO 97/44371 se refiere a composiciones de copolímero de poliolefina con el máximo de peso molecular que se produce en esa parte de la composición que tiene el mayor contenido de comonomero, y, preferiblemente, con ramificación de cadena larga, que se han producido a partir de un monómero de a-olefina y uno o más comonomeros de a-olefina en un solo reactor con un único catalizador de metalloceno, y a procesos para la producción de estos materiales y los catalizadores utilizados para la misma.

15

20

Está bien establecido que los copolímeros de polietileno (por ejemplo, copolímeros de etileno-alfa olefina) pueden prepararse con una variedad de catalizadores, tales como catalizadores Ziegler-Natta, catalizadores basados en cromo, catalizadores de metalloceno, catalizadores de metal de transición de ligando no de metalloceno voluminosos o combinaciones de los mismos.

25

Los catalizadores de sitio único, tales como catalizadores de metalloceno, pueden usarse para preparar copolímeros de polietileno que son relativamente homogéneos. A diferencia de las composiciones de catalizadores Ziegler-Natta tradicionales, las composiciones de catalizador de sitio único, tales como catalizadores de metalloceno, son compuestos catalíticos en los que cada molécula de catalizador contiene uno o solo algunos tipos de sitios de polimerización. Los catalizadores de sitio único a menudo producen copolímeros de polietileno que tienen una distribución estrecha de peso molecular. Además, un catalizador de sitio único incorporará a menudo comonomero entre las moléculas del copolímero de polietileno a una velocidad relativamente uniforme. La distribución de peso molecular y la cantidad de incorporación de comonomero se pueden usar para determinar una distribución de la composición.

30

35

La distribución de la composición de un copolímero de polietileno se refiere a la distribución del comonomero, que forma ramificaciones de cadena corta, entre las moléculas que comprenden el polímero de polietileno. Cuando la cantidad de ramificaciones de cadena corta varía entre las moléculas de polietileno, se dice que la resina tiene una distribución de composición “amplia”. Cuando la cantidad de comonomero por 1000 carbonos es similar entre las moléculas de polietileno de diferentes longitudes de cadena, se dice que la distribución de la composición es “estrecha”.

40

Se conoce generalmente en la técnica que la distribución de la composición de una poliolefina está dictada en gran medida por el tipo de catalizador usado y es típicamente invariable para un sistema de catalizador dado. Los catalizadores Ziegler-Natta y los catalizadores a base de cromo producen resinas con distribuciones de composición amplia (BCD, por sus siglas en inglés), mientras que los catalizadores de metalloceno producen normalmente resinas con distribuciones de composición estrechas (NCD, por sus siglas en inglés).

45

Las resinas que tienen una amplia distribución de la composición ortogonal (BOCD, por sus siglas en inglés) en la que el comonomero se incorpora predominantemente en las cadenas de alto peso molecular puede conducir a propiedades físicas mejoradas, por ejemplo, propiedades de tenacidad y resistencia al agrietamiento por estrés ambiental (ESCR, por sus siglas en inglés).

50

Dos de las herramientas de caracterización analítica más importantes para copolímeros de polietileno son cromatografía de permeación en gel (GPC, por sus siglas en inglés) para el fraccionamiento de elución de peso molecular y aumento de temperatura (TREF, por sus siglas en inglés) para la composición. Las métricas clave del peso molecular promedio en número (M<sub>n</sub>), peso molecular promedio en peso (M<sub>w</sub>) y peso molecular promedio z (M<sub>z</sub>) se pueden calcular a partir de GPC según las siguientes ecuaciones:

55

60

$$M_n = \sum N_i M_i / \sum N_i$$

$$M_w = \sum N_i M_i^2 / \sum N_i M_i$$

$$M_z = \sum N_i M_i^3 / \sum N_i M_i^2$$

65

donde N<sub>i</sub> es el número de copolímeros que tienen peso molecular M<sub>i</sub>.

Los datos de GPC se representan típicamente trazando la fracción de masa ( $N_i M_i$ ) en el eje y, y peso molecular ( $M_i$ ) en el eje x.  $N_i$  puede obtenerse entonces dividiendo  $N_i M_i$  por  $M_i$ , de modo que las ecuaciones anteriores se resuelven fácilmente. La disponibilidad de tales métricas a partir de mediciones de GPC hace que sea sencillo correlacionar las métricas con propiedades y rendimiento de polímeros.

En contraste, los datos TREF se presentan típicamente sin ninguna métrica adjunta. Esto hace difícil correlacionar los datos de TREF con el rendimiento del polímero. Una curva TREF típica se muestra trazando la fracción de masa ( $N_i M_i$ ) en el eje y, y la temperatura de elución en el eje x. Sin embargo, es más útil y informativo convertir el eje de temperatura en una medida de composición, tal como fracción en peso del comonomero. Esto se puede lograr usando una curva de calibración, o midiendo directamente la composición del efluente por espectroscopía de infrarrojos o RMN. De esta manera, los datos pueden representarse por  $C_i$ , que es la fracción en peso del comonomero en una cadena de polímero.

Sería deseable proporcionar copolímeros de polietileno que tengan una amplia distribución de la composición ortogonal, es decir, con comonomero incorporado predominantemente en las cadenas de alto peso molecular, y más deseable proporcionar métricas que puedan describir la distribución de comonomero en tales copolímeros.

## Resumen

En un primer aspecto de la invención, se proporciona un copolímero de polietileno, en donde el copolímero tiene una tendencia de partición de comonomero ( $\xi$ ) superior a 1,3, y en donde la tendencia de partición de comonomero se define mediante la ecuación (1) y mide el grado de preferencia de comonomero para cadenas más largas:

$$\xi = \frac{CPI}{PDI \times CDI} \quad (1)$$

en donde

CPI es un índice de partición de comonomero ( $\chi_w/\chi_n$ ) en donde  $\chi_w = \sum N_i (M_i C_i)^2 / \sum N_i (M_i C_i)$  y  $\chi_n = \sum N_i (M_i C_i) / \sum N_i$ ;

PDI es un índice de polidispersidad ( $M_w/M_n$ );

CDI es un índice de dispersión de comonomero ( $C_{w+1}/C_w$ ) en donde  $C_w = \sum N_i M_i C_i / \sum N_i M_i$  y  $C_{w+1} = \sum N_i M_i C_i^2 / \sum N_i M_i C_i$ ,

$M_i$  = peso molecular de un copolímero;

$N_i$  = número de copolímeros que tienen peso molecular  $M_i$ ;

$C_i$  = fracción en peso del comonomero en un copolímero;

$M_w$  = peso molecular promedio en peso del copolímero;

$M_n$  = peso molecular promedio en número del copolímero; y

$C_w$  = fracción en peso promedio del comonomero en el copolímero.

El copolímero puede tener una tendencia de partición de comonomero ( $\xi$ ) superior o igual a aproximadamente 1,4, o superior o igual a aproximadamente 1,5, o superior o igual a aproximadamente 1,6.

El copolímero puede tener una tendencia de partición de comonomero ( $\xi$ ) entre aproximadamente 1,3 y aproximadamente 5, o entre aproximadamente 1,3 y aproximadamente 4, o entre aproximadamente 1,3 y aproximadamente 3, o entre aproximadamente 1,3 y aproximadamente 2.

Los copolímeros que tienen una tendencia de partición de comonomero como se divulga en el presente documento tienen una fracción de peso aumentada del comonomero en las cadenas de peso molecular más alto en relación con las cadenas de peso molecular más bajo. Por el contrario, los copolímeros de la técnica anterior, que tienen una tendencia de partición de comonomero inferior a 1,16, tienen una proclividad disminuida para el comonomero en las cadenas de peso molecular más alto, en relación con los copolímeros descritos en el presente documento.

El comonomero puede ser uno o más comonomeros que contienen 3 a 16 átomos de carbono, o de 3 a 12 átomos de carbono, o de 4 a 10 átomos de carbono, o de 4 a 8 átomos de carbono. Los comonomeros adecuados pueden incluir una o más alfa-olefinas. Los ejemplos de comonomeros incluyen, pero no se limitan a, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 4-metilpent-1-eno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-hexadeceno y similares.

Ventajosamente, los copolímeros descritos en el presente documento pueden tener un equilibrio mejorado de rigidez, tenacidad y procesabilidad. Ventajosamente, la tendencia de partición de comonomero descrita en el presente documento puede proporcionar una métrica mediante la cual se pueden predecir las propiedades de un copolímero.

5 Puede haber fracciones de copolímero  $i$  que pueden caracterizarse por masa relativa ( $N_i M_i$ ), peso molecular ( $M_i$ ), y comonomero de fracción en peso ( $C_i$ ).  $N_i$  puede obtenerse entonces dividiendo  $N_i M_i$  por  $M_i$ . La fracción en peso de etileno en el copolímero es entonces  $E_i = 1 - C_i$ .

10 Los parámetros  $N_i$ ,  $M_i$ ,  $C_i$ ,  $M_w$ ,  $M_n$  y  $C_w$  se pueden obtener usando técnicas analíticas que proporcionan datos de peso molecular y de composición de comonomero.

15 GPC, por ejemplo, puede proporcionar parámetros de peso molecular  $M_i$ ,  $M_w$  y  $M_n$ . Otras técnicas para obtener parámetros de peso molecular incluyen, por ejemplo, desorción/ionización láser asistida por matriz-tiempo-de-vuelo (MALDI-TOF, por sus siglas en inglés), cromatografía líquida de alta presión a alta temperatura o fraccionamiento de flujo de campo de flujo asimétrico (AF4, por sus siglas en inglés).

20 TREF, por ejemplo, puede proporcionar el parámetro de composición de comonomero  $C_i$ . Otras técnicas para obtener parámetros de composición de comonomero y, por lo tanto,  $C_i$ , incluyen, pero no se limitan a, fraccionamiento de análisis de cristalización (CRYSTAF, por sus siglas en inglés), fraccionamiento con elución de cristalización (CEF, por sus siglas en inglés) o calorimetría de barrido diferencial (DSC, por sus siglas en inglés).

25 La cromatografía de fraccionamiento cruzado, u otras técnicas que proporcionan simultáneamente tanto información de peso molecular como de composición, pueden utilizarse para obtener  $M_i C_i$ .

30 Por lo tanto, PDI (índice de polidispersidad, por sus siglas en inglés) puede estar disponible en GPC, u otros análisis que proporcionan distribución de peso molecular, CDI (índice de dispersión de comonomero, por sus siglas en inglés) puede estar disponible de TREF, u otros análisis que proporcionan distribución de composición, y PDI, CDI y CPI (índice de partición de comonomero, por sus siglas en inglés) pueden estar disponibles todos de cromatografía de fraccionamiento cruzado, u otros análisis que proporcionan simultáneamente información de peso molecular y de composición.

35 Cuando  $M_w$ ,  $M_n$  y  $M_i$  se obtienen a partir de cromatografía de fraccionamiento cruzado, se puede aplicar una corrección para proporcionar valores de estos parámetros que son iguales o sustancialmente iguales que los valores de estos parámetros cuando se obtienen mediante GPC convencional. Estos valores corregidos o ajustados de  $M_w$ ,  $M_n$  y  $M_i$  se puede usar para calcular PDI y CPI. Los PDI y CPI calculados de este modo pueden usarse para calcular la tendencia de partición de comonomero usando la ecuación (1) como se describió anteriormente en el presente documento.

40 El copolímero puede tener un índice de fusión ( $I_2$ ) que varía de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 500, o de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 100, o de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 20.

45 El copolímero puede tener una relación de índice de fusión (MIR o  $I_{21}/I_2$ ) de aproximadamente 5 a aproximadamente 300, o de aproximadamente 10 a aproximadamente 150, o de aproximadamente 15 a aproximadamente 100, o de aproximadamente 15 a aproximadamente 70.

50 El copolímero puede tener una densidad de una baja de aproximadamente 0,87 g/cm<sup>3</sup> o aproximadamente 0,88 g/cm<sup>3</sup> o aproximadamente 0,89 g/cm<sup>3</sup> o aproximadamente 0,90 g/cm<sup>3</sup> o de aproximadamente 0,91 g/cm<sup>3</sup> a una alta de aproximadamente 0,94 g/cm<sup>3</sup> o aproximadamente 0,95 g/cm<sup>3</sup> o aproximadamente 0,96 g/cm<sup>3</sup> o aproximadamente 0,97 g/cm<sup>3</sup>.

El copolímero puede tener una polidispersidad (MWD) de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 20, o de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 13, o de aproximadamente 2,5 a aproximadamente 13.

55 En un aspecto adicional de la invención, también se proporciona un método, como se define en la reivindicación 6, para preparar un copolímero de polietileno que tiene una tendencia de partición de comonomero superior a 1,3, polimerizando etileno y uno o más comonomeros en presencia de una o más composiciones catalíticas.

60 El copolímero puede tener una tendencia de partición de comonomero ( $\xi$ ) superior o igual a aproximadamente 1,4, o superior o igual a aproximadamente 1,5, o superior o igual a aproximadamente 1,6.

El copolímero puede tener una tendencia de partición de comonomero ( $\xi$ ) entre aproximadamente 1,3 y aproximadamente 5, o entre aproximadamente 1,3 y aproximadamente 4, o entre aproximadamente 1,3 y aproximadamente 3, o entre aproximadamente 1,3 y aproximadamente 2.

65

El comonómero puede ser uno o más comonómeros que contienen 3 a 16 átomos de carbono, o de 3 a 12 átomos de carbono, o de 4 a 10 átomos de carbono, o de 4 a 8 átomos de carbono. Los comonómeros adecuados pueden incluir una o más alfa-olefinas. Los ejemplos de comonómeros incluyen, pero no se limitan a, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 4-metilpent-1-eno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-hexadeceno y similares.

El método puede comprender la polimerización en una fase gaseosa, una fase de suspensión, una fase de solución o un proceso de alta presión o combinaciones de los mismos. El método puede comprender la polimerización en un único reactor de polimerización o múltiples reactores de polimerización en serie o en paralelo. El método puede comprender la polimerización en un único reactor de fase gaseosa o en fase de suspensión. El método puede comprender la polimerización en un único reactor de fase gaseosa.

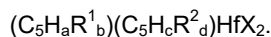
Las composiciones catalíticas pueden comprender uno o más compuestos catalíticos que comprenden un átomo de titanio, uno de circonio o uno de hafnio. Las composiciones catalíticas pueden comprender dos o más compuestos catalíticos que comprenden un átomo de titanio, uno de circonio o uno de hafnio. Las composiciones catalíticas pueden comprender uno o más compuestos catalíticos que comprenden un átomo de titanio, uno de circonio o uno de hafnio en donde los compuestos catalíticos son uno o más compuestos metaloceno y/o uno o más átomos del Grupo 15 y compuestos que contienen metal.

La composición catalítica puede comprender uno o más compuestos catalíticos soportados sobre un soporte o un portador. Cuando hay dos o más compuestos catalíticos, estos pueden estar soportados conjuntamente, es decir, soportados en las mismas partículas de soporte o portador. Alternativamente, los dos o más compuestos catalíticos pueden estar soportados en diferentes partículas de soporte o portador.

Las composiciones catalíticas pueden comprender uno o más compuestos catalíticos no soportados. Es decir, los compuestos catalíticos pueden disolverse en un disolvente adecuado para proporcionar una composición catalítica que comprende una solución de uno o más compuestos catalíticos.

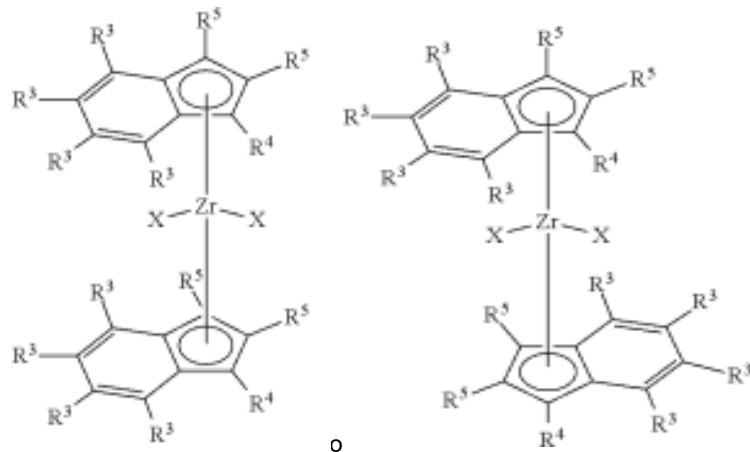
Las composiciones catalíticas pueden comprender además uno o más activadores o co-catalizadores. El uno o más activadores pueden ser un aluminoxano, por ejemplo, metilalumoxano o metilalumoxano modificado. El uno o más activadores pueden ser compuestos neutros o ionizantes, tales como activadores iónicos no coordinantes o boranos ácidos de Lewis.

En una realización, el uno o más compuestos catalíticos pueden comprender un compuesto con la siguiente fórmula:



en donde cada  $R^1$  es independientemente H, un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbilo sustituido o un grupo heteroátomo; cada  $R^2$  es independientemente H, un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbilo sustituido o un grupo heteroátomo; a y c son  $\geq 3$ ;  $a+b = c+d = 5$ ; al menos un  $R^1$  y al menos un  $R^2$  es un grupo hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido; grupos  $R^1$  y  $R^2$  adyacentes pueden acoplarse para formar un anillo; y cada X es independientemente un grupo saliente seleccionado de un hidrocarbilo lábil, hidrocarbilo sustituido o grupo heteroátomo, o un radical divalente que se une a un grupo  $R^1$  o  $R^2$ .

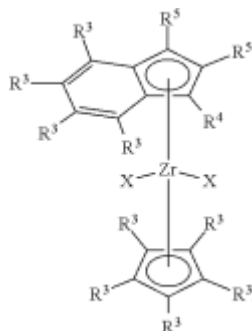
En otra realización, el uno o más compuestos catalíticos pueden comprender un compuesto que tiene al menos una de las siguientes fórmulas:



en donde cada  $R^3$  es independientemente H, un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbilo sustituido o un grupo heteroátomo;  $R^4$  es un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbilo sustituido o un grupo heteroátomo; cada  $R^5$  es independientemente H, un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbilo sustituido o un grupo heteroátomo; en donde  $R^3$ ,

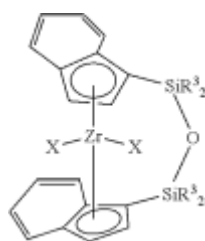
$R^4$  y  $R^5$  pueden ser iguales o diferentes; en donde grupos  $R^3$ ,  $R^4$  o  $R^5$  se pueden unir con grupos  $R^3$ ,  $R^4$  o  $R^5$  en una estructura de ciclopentadienilo opuesta para formar uno o más puentes si el número de átomos que conectan los dos anillos de ciclopentadienilo es  $\geq 3$ ; y cada X es independientemente un grupo saliente seleccionado de un hidrocarbilo lábil, hidrocarbilo sustituido o grupo heteroátomo. X puede ser un radical divalente que se une a un  $R^3$ ,  $R^4$  o  $R^5$  sustituyente.

En otra realización, el uno o más compuestos catalíticos pueden comprender un compuesto que tiene la siguiente fórmula:



en donde cada  $R^3$  es independientemente H, un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbilo sustituido o un grupo heteroátomo;  $R^4$  es un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbilo sustituido o un grupo heteroátomo; cada  $R^5$  es independientemente H, un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbilo sustituido o un grupo heteroátomo; en donde  $R^3$ ,  $R^4$  y  $R^5$  pueden ser iguales o diferentes; en donde grupos  $R^3$ ,  $R^4$  o  $R^5$  se pueden unir con grupos  $R^3$ ,  $R^4$  o  $R^5$  en una estructura de ciclopentadienilo opuesta para formar uno o más puentes si el número de átomos que conectan los dos anillos de ciclopentadienilo es  $\geq 3$ ; y cada X es independientemente un grupo saliente seleccionado de un hidrocarbilo lábil, hidrocarbilo sustituido o grupo heteroátomo. X puede ser un radical divalente que se une a un  $R^3$ ,  $R^4$  o  $R^5$  sustituyente.

En otra realización, el uno o más compuestos catalíticos pueden comprender un compuesto que tiene la siguiente fórmula:



en donde, cada  $R^3$  es independientemente H, un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbilo sustituido o un grupo heteroátomo, en donde cada  $R^3$  puede ser igual o diferente. Cada X es independientemente un grupo saliente seleccionado de un hidrocarbilo lábil, un hidrocarbilo sustituido, un grupo heteroátomo o un radical divalente que se une a un grupo  $R^3$ .

El método puede comprender cualquier combinación de los compuestos catalíticos descritos anteriormente en cualquier proporción.

En un aspecto adicional de la invención, también se proporciona un método, como se define en la reivindicación 12, para determinar la proclividad de un copolímero de polietileno para tener comonómero en cadenas de alto peso molecular que comprenden las siguientes etapas:

- a) analizar el copolímero, en donde el análisis comprende al menos cromatografía de fraccionamiento cruzado o una técnica que proporciona datos equivalentes;
- b) obtener los parámetros  $N_i$ ,  $M_i$ ,  $C_i$ ,  $M_w$ ,  $M_n$  y  $C_w$  del análisis; y
- c) calcular la tendencia de partición de comonómero ( $\xi$ ), usando la ecuación (1)

$$\xi = \frac{CPI}{PDI \times CDI} \quad (1)$$

en donde

CPI es un índice de partición de comonomero ( $\chi_w/\chi_n$ ) en donde  $\chi_w = \sum N_i(M_i C_i)^2 / \sum N_i(M_i C_i)$  y  $\chi_n = \sum N_i(M_i C_i) / \sum N_i$ ;

PDI es un índice de polidispersidad ( $M_w/M_n$ );

CDI es un índice de dispersión de comonomero ( $C_{w+1}/C_w$ ) en donde  $C_w = \sum N_i M_i C_i / \sum N_i M_i$  y  $C_{w+1} = \sum N_i M_i C_i^2 / \sum N_i M_i C_i$ ,

$M_i$  = peso molecular de un copolímero;

$N_i$  = número de copolímeros que tienen peso molecular  $M_i$ ;

$C_i$  = fracción en peso del comonomero en un copolímero;

$M_w$  = peso molecular promedio en peso del copolímero;

$M_n$  = peso molecular promedio en número del copolímero; y

$C_w$  = fracción en peso promedio del comonomero en el copolímero.

El análisis puede comprender solo cromatografía de fraccionamiento cruzado o una técnica que proporciona simultáneamente datos de peso molecular y de composición. El análisis también puede comprender una técnica que proporciona principalmente datos de peso molecular, tales como cromatografía de permeación en gel convencional (GPC), desorción/ionización láser asistida por matriz-tiempo-de-vuelo (MALDI-TOF), cromatografía líquida de alta presión a alta temperatura o fraccionamiento de flujo de campo de flujo asimétrico (AF4). El análisis también puede comprender una técnica que proporciona principalmente datos de composición, tales como fraccionamiento por elución en aumento de temperatura (TREF), fraccionamiento de análisis de cristalización (CRYSTAF), fraccionamiento de elución de cristalización (CEF) o calorimetría de barrido diferencial (DSC).

Cuando  $M_w$ ,  $M_n$  y  $M_i$  se obtienen a partir de cromatografía de fraccionamiento cruzado, se puede aplicar una corrección para proporcionar valores de estos parámetros que son iguales o sustancialmente iguales que los valores de estos parámetros cuando se obtienen mediante GPC convencional. Estos valores corregidos o ajustados de  $M_w$ ,  $M_n$  y  $M_i$  se puede usar para calcular PDI y CPI. Los PDI y CPI calculados de este modo pueden usarse para calcular la tendencia de partición de comonomero como se describió anteriormente en el presente documento.

El comonomero puede ser uno o más comonomeros que contienen 3 a 16 átomos de carbono, o de 3 a 12 átomos de carbono, o de 4 a 10 átomos de carbono, o de 4 a 8 átomos de carbono. Los comonomeros adecuados pueden incluir una o más alfa-olefinas. Los ejemplos de comonomeros incluyen, pero no se limitan a, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 4-metilpent-1-eno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-hexadeceno y similares.

El copolímero puede tener un índice de fusión ( $I_2$ ) que varía de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 500, o de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 100, o de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 20.

El copolímero puede tener una relación de índice de fusión ( $MIR$  o  $I_{21}/I_2$ ) de aproximadamente 5 a aproximadamente 300, o de aproximadamente 10 a aproximadamente 150, o de aproximadamente 15 a aproximadamente 100, o de aproximadamente 15 a aproximadamente 70.

El copolímero puede tener una densidad de una baja de aproximadamente 0,87 g/cm<sup>3</sup> o aproximadamente 0,88 g/cm<sup>3</sup> o aproximadamente 0,89 g/cm<sup>3</sup> o aproximadamente 0,90 g/cm<sup>3</sup> o de aproximadamente 0,91 g/cm<sup>3</sup> a una alta de aproximadamente 0,94 g/cm<sup>3</sup> o aproximadamente 0,95 g/cm<sup>3</sup> o aproximadamente 0,96 g/cm<sup>3</sup> o aproximadamente 0,97 g/cm<sup>3</sup>.

El copolímero puede tener una polidispersidad (MWD) que varía de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 20, o de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 13, o de aproximadamente 2,5 a aproximadamente 13.

El copolímero puede tener una tendencia de partición de comonomero ( $\xi$ ) superior a 1,3, o superior o igual a aproximadamente 1,4, o superior o igual a aproximadamente 1,5, o superior o igual a aproximadamente 1,6.

El copolímero puede tener una tendencia de partición de comonomero ( $\xi$ ) entre aproximadamente 1,3 y aproximadamente 5, o entre aproximadamente 1,3 y aproximadamente 4, o entre aproximadamente 1,3 y aproximadamente 3, o entre aproximadamente 1,3 y aproximadamente 2.

### Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es una GPC de un copolímero de polietileno.

La figura 2 es un análisis TREF típico de un copolímero de polietileno.

La figura 3 es un análisis TREF con % en peso de comonomero trazado en el eje x.

La figura 4 es un análisis de cromatografía de fraccionamiento cruzado de un copolímero de polietileno.

La figura 5 es una sección de un análisis de cromatografía de fraccionamiento cruzado.

La figura 6 ilustra un gráfico de distribución de composición ponderada (WCD, por sus siglas en inglés).

Las figuras 7 a 11 ilustran GPC, tREF y WCD simulados para diversos copolímeros de polietileno.

La figura 12 ilustra GPC, TREF y WCD simulados para copolímeros de polietileno “de tipo ZN” y “de tipo BOCD”.

La figura 13 recoge los resultados de las simulaciones.

La figura 14 muestra datos sobre un copolímero de polietileno producido con una composición catalítica según la presente descripción.

La figura 15 recoge datos sobre copolímeros de polietileno comparativos.

### Descripción detallada

Antes de que se divulguen y describan los presentes compuestos, componentes, composiciones y/o métodos, debe entenderse que, a menos que se indique lo contrario, esta invención no se limita a compuestos, componentes, composiciones, reactivos, condiciones de reacción, ligandos, compuestos de metales de transición o similares, como tales pueden variar, a menos que se especifique lo contrario. También debe entenderse que la terminología usada en el presente documento tiene el propósito de describir realizaciones particulares solamente y no pretende ser limitante.

También debe tenerse en cuenta que, como se usa en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones adjuntas, las formas singulares “un”, “una” y “el/la” incluyen referentes plurales a menos que se especifique lo contrario. Así, 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 usa en el presente documento, toda la referencia a la Tabla periódica de los elementos y grupos de las mismas es la *NEW NOTATION* publicada en *HAWLEY'S CONDENSED CHEMICAL DICTIONARY*, decimotercera edición, John Wiley & Sons, Inc., (1997) (reproducida allí con permiso de la IUPAC), a menos que se haga referencia a la forma anterior de la IUPAC señalada con números romanos (que también aparecen en el mismo), o a menos que se indique lo contrario.

La presente divulgación se refiere a copolímeros de polietileno novedosos que tienen una proclividad aumentada para el comonomero en las cadenas de peso molecular más alto y a métodos para preparar los copolímeros. La divulgación también se refiere a métricas para describir las composiciones de copolímeros y a métodos para obtener las métricas.

Los parámetros  $N_i$ ,  $M_i$ ,  $C_i$ ,  $M_w$ ,  $M_n$  y  $C_w$  se pueden obtener usando técnicas analíticas que proporcionan peso molecular y composición de comonomero. GPC, por ejemplo, puede proporcionar  $M_i$ ,  $M_w$  y  $M_n$ . Otras técnicas para obtener peso molecular incluyen, pero no se limitan a, desorción/ionización láser asistida por matriz-tiempo-de-vuelo (MALDI-TOF), cromatografía líquida de alta presión a alta temperatura o fraccionamiento de flujo de campo de flujo asimétrico (AF4). TREF, por ejemplo, puede proporcionar  $C_i$ . Otras técnicas para obtener composición de comonomero y, por lo tanto,  $C_i$ , incluyen, pero no se limitan a, fraccionamiento de análisis de cristalización (CRYSTAF), fraccionamiento con elución de cristalización (CEF), calorimetría de barrido diferencial (DSC). La cromatografía de fraccionamiento cruzado, o técnicas similares que proporcionan simultáneamente tanto información de peso molecular como de composición, pueden utilizarse para obtener  $M_i$  y  $C_i$ . Por lo tanto, PDI puede estar disponible a partir de GPC, CDI puede estar disponible a partir de TREF o análisis similar que proporciona distribución de composición, y PDI, CDI y CPI pueden estar todos disponibles de cromatografía de fraccionamiento cruzado o análisis similar. CPI no está disponible a partir de GPC convencional y TREF, porque el cálculo requiere separación tanto por peso molecular como por composición.

Cuando  $M_w$ ,  $M_n$  y  $M_i$  se obtienen a partir de cromatografía de fraccionamiento cruzado, se puede aplicar una corrección para proporcionar valores de estos parámetros que son iguales o sustancialmente iguales que los valores de estos parámetros cuando se obtienen mediante GPC convencional. Estos valores corregidos de  $M_w$ ,  $M_n$  y  $M_i$  se

puede usar para calcular PDI y CPI. Los PDI y CPI calculados de este modo pueden usarse para calcular la tendencia de partición de comonomero como se describió anteriormente en el presente documento.

5 Se puede aplicar una corrección polinómica a la línea de base GPC de los datos de CFC para ajustarse a  $M_n$ ,  $M_w$  y  $M_z$  del analito como se determina mediante análisis GPC convencional. Por lo tanto, el valor corregido,  $\log(MW)_{corr}$  puede calcularse a partir del valor inicial,  $\log(MW)_{orig}$ , según la ecuación:

$$\log(MW)_{corr} = a + b \times \log(MW)_{orig} + c \times \log(MW)_{orig}^2 + d \times \log(MW)_{orig}^3$$

10 Los valores de a, b, c y d se pueden ajustar para minimizar el valor de  $(\log(M_{n,corr}) - \log(M_n))^2 + (\log(M_{w,corr}) - \log(M_w))^2 + (\log(M_{z,corr}) - \log(M_z))^2$ . Generalmente, los valores de a, c y d están cerca de cero, mientras que b está cerca de uno.

15 Con referencia primero a la figura 1, se ilustra una distribución de peso molecular representativa de un copolímero de polietileno medido por GPC. El copolímero particular tiene  $M_n$  de 60.000,  $M_w$  de 120.000 y  $M_z$  de 180.000. Como se ilustra, cualquier punto de la curva GPC puede representarse por un único  $M_i$  y  $N_i M_i$  y después  $M_n$ ,  $M_w$  y  $M_z$  se puede obtener a través de las siguientes relaciones:

$$M_n = \sum N_i M_i / \sum N_i$$

$$M_w = \sum N_i M_i^2 / \sum N_i M_i$$

$$M_z = \sum N_i M_i^3 / \sum N_i M_i^2$$

25 en donde  $M_z$  es el peso molecular promedio de viscosidad. La polidispersidad de copolímero, o distribución de peso molecular, puede representarse mediante  $M_w/M_n$ .

30 Con referencia ahora a la figura 2, se ilustra una distribución de comonomero representativa de un copolímero de polietileno medido mediante análisis TREF. Cualquier punto de la curva TREF puede representarse por una temperatura única (T) y  $N_i M_i$ . Sin embargo, la temperatura no es una unidad útil para el análisis de la composición de polímero y las unidades de temperatura pueden convertirse en % en peso o fracción en peso del comonomero usando datos de calibración mediante métodos bien conocidos en la técnica. Por ejemplo, la fracción molar de 1-hexeno puede obtenerse mediante la siguiente ecuación:

$$35 \text{ Fracción en moles 1-hexeno} = -0,161(\text{Temp}) + 16,315.$$

40 en donde "Temp" es la temperatura de elución en grados Celsius, y se asigna una solución negativa a una fracción molar = 0. La fracción molar puede convertirse entonces en 1-hexeno en % en peso usando las ponderaciones de fórmula de etileno y 1-hexeno.

45 Con referencia ahora a la figura 3, los datos TREF de la figura 2 se han convertido en una fracción en peso de comonomero (en este caso, fracción de peso 1-hexeno). Cualquier punto de la curva TREF puede estar ahora representado por un único  $C_i$  y  $N_i M_i$  y utilizar estos datos  $C_w$  y  $C_{w+1}$  ahora se puede obtener a través de las siguientes relaciones:

$$C_w = \sum N_i M_i C_i / \sum N_i M_i$$

$$C_{w+1} = \sum N_i M_i C_i^2 / \sum N_i M_i C_i$$

50 El índice de dispersión de comonomero (CDI) se puede definir ahora como  $C_{w+1}/C_w$ . El índice de dispersión de comonomero es una medida de la amplitud de la distribución de comonomero en el copolímero y puede compararse con la distribución de peso molecular o polidispersidad cuando se considera el peso molecular.

55 Con referencia adicional a la figura 3,  $C_w$  es 0,110,  $C_{w+1}/C_w$  es 0,129 y CDI es, por lo tanto, 0,129/0,110, que es 1,17.  $C_w$  es la fracción en peso promedio del comonomero en el copolímero que, en este caso, es 0,11, u 11 % en peso de comonomero.

60  $N_i$ ,  $M_i$  y  $C_i$  se puede obtener simultáneamente de cromatografía fraccional cruzada o una técnica similar. La figura 4 ilustra un análisis de cromatografía cruzada a modo de ejemplo de un copolímero de polietileno.

La figura 5 ilustra una sección de datos de CFC que ilustran cómo  $N_i$ ,  $M_i$  y  $C_i$  se puede obtener directamente.

Usando los parámetros obtenidos anteriormente, es útil ahora evaluar la distribución relativa del comonomero en cadenas de copolímero de diferente peso molecular, es decir, de diferentes longitudes de cadena.

65

Con referencia ahora a la figura 6, esto ilustra una distribución de composición ponderada (WCD) y el cálculo de los índices de distribución de composición ponderados.

5 Por sustitución de  $M_i$  con  $M_i C_i$  en las ecuaciones  $M_n$ ,  $M_w$  y  $M_z$  anteriores, se pueden obtener los siguientes índices de distribución de composiciones ponderadas

$$\chi_n = \sum N_i (M_i C_i) / \sum N_i$$

$$\chi_w = \sum N_i (M_i C_i)^2 / \sum N_i (M_i C_i)$$

$$\chi_z = \sum N_i (M_i C_i)^3 / \sum N_i (M_i C_i)^2$$

A partir de estos, se puede obtener un índice de partición de comonomero (CPI):

$$CPI = \chi_w / \chi_n$$

Con referencia a la figura 6,  $\chi_n = 8,500$ ,  $\chi_w = 18.000$  y  $\chi_z = 27.000$  y, por lo tanto,  $CPI = \chi_w / \chi_n = 2,12$ .

20 En resumen, para un copolímero de polietileno, ahora se encuentran disponibles tres índices: *Índice de polidispersidad* (PDI) que mide la amplitud de peso molecular y se proporciona por:

$$PDI = M_w / M_n$$

$$M_n = \sum N_i M_i / \sum N_i$$

$$M_w = \sum N_i M_i^2 / \sum N_i M_i$$

*Índice de dispersión de comonomero* (CDI) que mide la amplitud de composición:

$$CDI = C_{w+1} / C_w$$

$$C_w = \sum N_i M_i C_i / \sum N_i M_i$$

$$C_{w+1} = \sum N_i M_i C_i^2 / \sum N_i M_i C_i$$

35 *Índice de partición de comonomero* (CPI) que mide la distribución del comonomero por longitud de la cadena polimérica;

$$CPI = \chi_w / \chi_n$$

$$\chi_n = \sum N_i (M_i C_i) / \sum N_i$$

$$\chi_w = \sum N_i (M_i C_i)^2 / \sum N_i (M_i C_i)$$

45 Usando estos tres índices, la tendencia de partición de comonomero ( $\xi$ ), que es una medida del grado de preferencia de comonomero para cadenas más largas, puede obtenerse mediante la siguiente ecuación:

$$\xi = \frac{CPI}{PDI \times CDI} \quad (1)$$

50 Los copolímeros que tienen una tendencia de partición de comonomero (CPT) relativamente alta tienen una tendencia a tener comonomero en las cadenas de alto peso molecular.

55 Volviendo ahora a varias realizaciones ilustrativas. Las simulaciones se realizaron usando una hoja de cálculo Excel® y la ecuación de Stockmayer. Se informó primero de la ecuación de Stockmayer en J Chem. Phys. 13, 199 (1945), y se ha usado para simular las distribuciones de peso molecular del polímero y de composición, véase, por ejemplo, Nacromol. Symp. 2009, 285, 81-89.

60 La figura 7 ilustra GPC, TREF y distribución de composición ponderada (WCD) simulados de un copolímero de polietileno que tiene una polidispersidad relativamente estrecha y una distribución de la composición relativamente estrecha. La tabla de la figura 7 contiene los datos de entrada de simulación, en este caso un único copolímero de etileno-1-hexeno que tiene 4 % en moles de contenido de 1-hexeno, y un  $M_n$  de 60.000 Daltons.  $\beta$  es un factor de ajuste que afecta a la amplitud del perfil de elución (en TREF, por ejemplo). Físicamente, está relacionada con la relación de reactividad del catalizador, que influye en las estadísticas de distribución de comonomeros a lo largo de una cadena de polímero. Los cálculos proporcionan PDI (1,93), CDI (1,18) y CPI (2,11). A partir de estos, la

65 tendencia de partición de comonomero ( $\xi$ ) puede calcularse para ser 0,93. Idealmente, el PDI sería de 2,0, pero

5 existe alguna pérdida de fidelidad entre los cálculos de la simulación y de la métrica. Sin embargo, esto no influye en la importancia de los resultados y la utilidad de las comparaciones se describen ahora. El copolímero tiene una distribución de composición relativamente estrecha (CDI) de 1,18 y una distribución de composición ponderada estrecha (WCD) de 0,93. Obsérvese que WCD es una construcción matemática, en contraste con los análisis GPC y TREF que se pueden obtener mediante medición experimental directa.

10 La figura 8 ilustra GPC, TREF y WCD simulados para un copolímero de polietileno que tiene una polidispersidad relativamente amplia pero una distribución de composición relativamente estrecha. La simulación se basa en dos componentes de copolímero que tienen cada uno 4 % en moles de contenido de 1-hexeno, pero que tienen  $M_n$  diferente de 30.000 y 200.000 daltons. Los cálculos proporcionan PDI (4,32), CDI (1,06) y CPI (4,40). A partir de estos, la tendencia de partición de comonomero ( $\xi$ ) puede calcularse para ser 0,96.

15 La figura 9 ilustra GPC, TREF y WCD simulados para un copolímero de polietileno que tiene una polidispersidad relativamente estrecha pero una distribución de composición relativamente amplia. La simulación se basa en dos componentes de copolímero que tienen cada uno  $M_n$  de 60.000 daltons. El primer componente de copolímero tiene 0,5 % en moles de contenido de 1-hexeno y el segundo componente tiene 8,0 % en moles de contenido de 1-hexeno. Los cálculos proporcionan PDI (1,98), CDI (1,72) y CPI (3,15). A partir de estos, la tendencia de partición de comonomero ( $\xi$ ) puede calcularse para ser 0,92.

20 La figura 10 ilustra un copolímero de polietileno simulado que tiene el tipo de distribución de comonomero esperada para un catalizador Ziegler-Natta (ZN). La simulación se realiza usando un componente de bajo peso molecular que tiene un contenido relativamente alto de 1-hexeno (6,00 % en moles) y un componente de alto peso molecular que tiene un contenido de 1-hexeno relativamente bajo (0,50 % en moles). Los cálculos proporcionan PDI (5,05), CDI (1,76) y CPI (2,17). A partir de estos, la tendencia de partición de comonomero ( $\xi$ ) puede calcularse para ser 0,24.

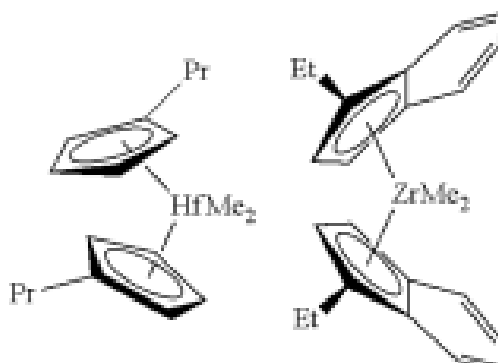
25 La comparación de la tendencia de partición de comonomero del copolímero de tipo ZN con las simulaciones descritas en las figuras 7-9 indica que el parámetro es mucho menor. Es decir, existe una propensión mucho menor para que el comonomero se incorpore en las cadenas de polímero de mayor peso molecular.

30 La figura 11 ilustra un copolímero de polietileno simulado que tiene el tipo de distribución de comonomero esperada para un material de tipo BOCD. La simulación se realiza usando un componente de bajo peso molecular que tiene un contenido relativamente bajo de 1-hexeno (0,50 % en moles) y un componente de alto peso molecular que tiene un contenido de 1-hexeno relativamente alto (6,00 % en moles). Los cálculos proporcionan PDI (4,63), CDI (1,78) y CPI (13,52). A partir de estos, la tendencia de partición de comonomero ( $\xi$ ) puede calcularse para ser 1,64.

35 La figura 12 compara los resultados de las simulaciones de ZN y BOCD. Las curvas TREF y MWD para cada uno de los copolímeros son muy similares se superponen eficazmente, de hecho que se superponen completamente en el caso de MWD. Sin embargo, las distribuciones de composición ponderada son completamente diferentes. La simulación de BOCD muestra una gran preferencia por el comonomero en las cadenas poliméricas de alto peso molecular. Además, el índice de partición de comonomero (CPI) y la tendencia de partición de comonomero son muy diferentes. Por lo tanto, las gráficas de WCD y los valores de CPI son útiles para distinguir estos polímeros, mientras que GPC y TREF no lo son.

45 La figura 13 muestra una tabla que recopila los diversos parámetros para los polímeros simulados descritos anteriormente.

50 Volviendo ahora a un ejemplo basado en datos experimentales, la figura 14 ilustra los datos de peso molecular y de composición para un copolímero de polietileno fabricado con una composición catalítica que comprende el compuesto de catalizador de hafnio y el compuesto de catalizador de zirconio mostrado a continuación (también se hace referencia a la entrada 12 en la tabla 3)



El copolímero tiene una densidad de 0,920 g/cm<sup>3</sup> y un índice de fusión (I<sub>2</sub>) de 0,835. El PDI es 7,84, la CDI es 1,32 y el CPI 14.26. La tendencia de partición de comonomero es de 1,379. Por consiguiente, esta composición catalítica tiene una gran proclividad para construir comonomero en las cadenas de alto peso molecular.

- 5 La tabla 1 resume diversos parámetros y métricas que pueden derivarse de cromatografía de fraccionamiento cruzado o análisis similares, de un copolímero de polietileno.

Tabla 1

Símbolo	Ecuación	Nombre
M <sub>n</sub>	$\sum N_i M_i / \sum N_i$	MW promedio en número
M <sub>w</sub>	$\sum N_i M_i^2 / \sum N_i M_i$	MW promedio en peso
M <sub>z</sub>	$\sum N_i M_i^3 / \sum N_i M_i^2$	MW promedio z
C <sub>n</sub>	$\sum N_i C_i / \sum N_i$	Fracción de comonomero promedio en número
C <sub>w</sub>	$\sum N_i M_i C_i / \sum N_i M_i$	Fracción de comonomero promedio en peso
C <sub>w+1</sub>	$\sum N_i M_i C_i^2 / \sum N_i M_i C_i$	
C <sub>w+2</sub>	$\sum N_i M_i C_i^3 / \sum N_i M_i C_i^2$	
χ <sub>n</sub>	$\sum N_i M_i C_i / \sum N_i$	Partición de comonomero promedio en número
χ <sub>w</sub>	$\sum N_i (M_i C_i)^2 / \sum N_i M_i C_i$	Partición de comonomero promedio en peso
χ <sub>z</sub>	$\sum N_i (M_i C_i)^3 / \sum N_i (M_i C_i)^2$	Partición de comonomero promedio z
E <sub>n</sub>	$\sum N_i E_i / \sum N_i$	Fracción de etileno promedio en número
E <sub>w</sub>	$\sum N_i M_i E_i / \sum N_i M_i$	Fracción de etileno promedio en peso
E <sub>w+1</sub>	$\sum N_i M_i E_i^2 / \sum N_i M_i E_i$	
E <sub>w+2</sub>	$\sum N_i M_i E_i^3 / \sum N_i M_i E_i^2$	
ε <sub>n</sub>	$\sum N_i M_i E_i / \sum N_i$	Partición de etileno promedio en número
ε <sub>w</sub>	$\sum N_i (M_i E_i)^2 / \sum N_i M_i E_i$	Partición de etileno promedio en peso
ε <sub>z</sub>	$\sum N_i (M_i E_i)^3 / \sum N_i (M_i E_i)^2$	Partición de etileno promedio z

10

La tabla 2 recopila diversos índices que pueden derivarse de los parámetros descritos anteriormente.

Tabla 2

M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	Índice de polidispersidad (PDI)	Amplitud de peso molecular
C <sub>w+1</sub> /C <sub>w</sub>	Índice de dispersión de comonomero (CDI)	Amplitud de la composición polimérica
E <sub>w+1</sub> /E <sub>w</sub>	Índice de dispersión de etileno (EDI)	Amplitud de la composición polimérica
χ <sub>w</sub> /χ <sub>n</sub>	Índice de partición de comonomero (CPI)	Distribución del contenido de comonomero en cadenas
ε <sub>w</sub> /ε <sub>n</sub>	índice de partición de etileno (EPI)	Distribución del contenido de etileno en cadenas
CPI/(PDI*CDI)	Tendencia de partición de comonomero (CPT)	Tendencia para alto MW/baja densidad (ξ <sub>c</sub> )
EPI/(EDI*EDI)	Tendencia de partición de etileno (EPT)	Tendencia para alto MW/alta densidad (ξ <sub>c</sub> )

15

#### Compuestos catalíticos

Los compuestos catalíticos útiles en las composiciones catalíticas descritas anteriormente se describen a continuación.

20

#### Compuestos catalíticos de metalloceno

Los compuestos catalíticos de metalloceno pueden incluir compuestos de “medio sándwich” y/o “sándwich completo” que tienen uno o más ligandos Cp (ciclopentadienilo y ligandos isolobales al ciclopentadienilo) unidos a al menos un átomo de metal del Grupo 3 al Grupo 12, y uno o más grupo(s) saliente(s) unido(s) al menos un átomo de metal. Como se usa en el presente documento, toda la referencia a la Tabla periódica de los elementos y grupos de las mismas es la *NEW NOTATION* publicada en *HAWLEY'S CONDENSED CHEMICAL DICTIONARY*, decimotercera edición, John Wiley & Sons, Inc., (1997) (reproducida allí con permiso de la IUPAC), a menos que se haga referencia a la forma anterior de la IUPAC señalada con números romanos (que también aparecen en el mismo), o a menos que se indique lo contrario.

30

Los ligandos Cp son uno o más anillos o sistema(s) de anillos, al menos una parte del cual incluye sistemas unidos en  $\pi$ , tales como ligandos cicloalcadienilo y análogos heterocíclicos. El (los) anillo(s) o sistema(s) de anillo típicamente incluyen átomos seleccionados del grupo que consiste en átomos de los grupos 13 a 16 y, en una realización ejemplar particular, los átomos que forman los ligandos Cp se seleccionan del grupo que consiste en carbono, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre, fósforo, germanio, boro, aluminio, y combinaciones de los mismos, donde el carbono constituye al menos el 50 % de los miembros del anillo. En una realización ejemplar más particular, el (los) ligando(s) Cp se selecciona(n) del grupo que consiste en ligandos de ciclopentadienilo sustituidos y no sustituidos y ligandos isolobales a ciclopentadienilo, ejemplos no limitantes de los cuales incluyen ciclopentadienilo, indenilo, fluorenilo y otras estructuras. Otros ejemplos no limitantes de tales ligandos incluyen ciclopentadienilo, ciclopentafenantrenoilo, indenilo, benzindenilo, fluorenilo, octahidrofluorenilo, ciclooctatetraenilo, ciclopentaciclododeceno, fenantririndenilo, 3,4-benzofluorenilo, 9-fenilfluorenilo, 8-H-ciclopent[a]acenaftilenilo, 7-H-dibenzofluorenilo, indenofluorenilo[1,2-9]antreno, tiofenoindenilo, tiofenofluorenilo, versiones hidrogenadas de los mismos (*p. ej.*, 4,5,6,7-tetrahidroindenilo o "H<sub>4</sub> Ind"), versiones sustituidas de los mismos (como se ha analizado y descrito con más detalle a continuación), y versiones heterocíclicas de los mismos.

El átomo de metal "M" del compuesto catalítico de metaloceno puede seleccionarse del grupo que consiste en grupos 3 a 12 átomos y átomos de grupo lantánido en una realización ejemplar; y seleccionado del grupo que consiste en átomos de los grupos 3 a 10 en una realización ilustrativa más particular, y seleccionado del grupo que consiste en Sc, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, y Ni en otra realización ejemplar más particular; y seleccionado del grupo que consiste en átomos de los grupos 4, 5 y 6 en una realización ejemplar aún más particular, y átomos de Ti, Zr, Hf en una realización ejemplar aún más particular y Hf en una realización ejemplar aún más particular. El estado de oxidación del átomo de metal "M" puede variar de 0 a +7 en una realización ejemplar; y en una realización ilustrativa más particular, puede ser +1, +2, +3, +4, o +5; y en una realización ejemplar aún más particular puede ser +2, +3 o +4. Los grupos unidos al átomo de metal "M" son tales que los compuestos descritos a continuación en las fórmulas y estructuras son eléctricamente neutros, a menos que se indique lo contrario. El ligando Cp forma al menos un enlace químico con el átomo de metal M para formar el "compuesto catalítico de metaloceno" Los ligandos Cp son distintos de los grupos salientes unidos al compuesto catalítico porque no son altamente susceptibles a reacciones de sustitución/abstracción.

El uno o más compuestos catalíticos de metaloceno pueden representarse mediante la fórmula (I):



en la que M es como se ha descrito anteriormente; cada X se une químicamente a M; cada grupo Cp se une químicamente a M; y n es 0 o un número entero de 1 a 4, y 1 o 2 en una realización ilustrativa particular.

Los ligandos representados por Cp<sup>A</sup> y Cp<sup>B</sup> en la fórmula (I) pueden ser los mismos o diferentes ligandos de ciclopentadienilo o ligandos isolobales al ciclopentadienilo, cualquiera o ambos de los cuales pueden contener heteroátomos y cualquiera o ambos de los cuales pueden estar sustituidos por un grupo R. En al menos una realización específica, Cp<sup>A</sup> y Cp<sup>B</sup> se seleccionan independientemente del grupo que consiste en ciclopentadienilo, indenilo, tetrahidroindenilo, fluorenilo y derivados sustituidos de cada uno.

Independientemente, cada Cp<sup>A</sup> y Cp<sup>B</sup> de fórmula (I) puede estar no sustituido o sustituido con uno cualquiera o una combinación de grupos sustituyentes R. Ejemplos no limitantes de grupos sustituyentes R como se usa en la estructura (I), así como sustituyentes de anillo en las estructuras Va-d, analizados y descritos a continuación, incluyen grupos seleccionados del grupo que consiste en radicales hidrógeno, alquilos, alquenos, alquinos, cicloalquilos, arilos, acilos, aroilos, alcoilos, ariloxilos, alquiltioles, dialquilaminas, alquilamidos, alcoxycarbonilos, ariloxycarbonilos, carbomoiolos, alquil- y dialqui-carbomoiolos, aciloxis, acilaminos, aroilaminos y combinaciones de los mismos. Los ejemplos no limitantes más particulares de sustituyentes R de alquilo asociados con las fórmulas (I) a (Va-d) incluyen grupos metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, ciclopentilo, ciclohexilo, bencilo, fenilo, metilfenilo y terc-butilfenilo y similares, incluyendo todos sus isómeros, por ejemplo, butilo terciario, isopropilo y similares.

Como se usa en el presente documento, y en las reivindicaciones, sustituyentes, o grupos, hidrocarbilo están constituidos por entre 1 y 100 o más átomos de carbono, siendo el resto hidrógeno. Los ejemplos no limitantes de sustituyentes hidrocarbilo incluyen lineales o ramificados o cíclicos: radicales alquilo; radicales alqueno; los radicales alquino; radicales cicloalquilo; radicales arilo; radicales alqueno, o una combinación de los mismos. Los ejemplos no limitantes incluyen metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, ciclopentilo, ciclohexilo; sustituyentes olefinicamente insaturados que incluyen ligandos terminados en vinilo (por ejemplo but-3-enilo, prop-2-enilo, hex-5-enilo y similares), grupos bencilo o fenilo y similares, incluyendo todos sus isómeros, por ejemplo, butilo terciario, isopropilo y similares.

Como se usa en el presente documento, y en las reivindicaciones, los sustituyentes, o grupos, hidrocarbilo sustituidos están constituidos por entre 1 y 100 o más átomos de carbono, siendo el resto átomos de hidrógeno, flúor, cloro, bromo, yodo, oxígeno, azufre, nitrógeno, fósforo, boro, silicio, germanio o estaño u otros sistemas de átomos tolerantes a los sistemas de polimerización de olefinas. Los sustituyentes de hidrocarbilo sustituidos son

radicales basados en carbono. Ejemplos no limitantes de sustituyentes hidrocarbilo sustituidos son radicales de trifluorometilo, radicales trimetilsilanemetilo ( $\text{Me}_3\text{SiCH}_2$ ).

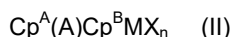
Como se usa en el presente documento, y en las reivindicaciones, sustituyentes, o grupos, de heteroátomos son radicales flúor, cloro, bromo, yodo, oxígeno, azufre, nitrógeno, fósforo, boro, silicio, germanio o estaño. Pueden ser el átomo de heteroátomo por sí mismo. Además, los sustituyentes de heteroátomos incluyen radicales organometaloides. Los ejemplos no limitantes de sustituyentes heteroátomos incluyen radicales cloro, radicales fluoro, radicales metoxi, radicales difenil amino, tioalquilos, tioalquenilos, radicales trimetilsililo, radicales dimetil aluminio, radicales alcoxidihidrocarbilsililo, radicales siloxidihidrocabilsililo, tris(perfluorufenil)boro y similares.

Otros radicales posibles incluyen alquilos y arilos sustituidos tales como, por ejemplo, radicales fluorometilo, fluoroetilo, difluoroetilo, yodopropilo, bromohexilo, clorobencilo, radicales organometaloides sustituidos con hidrocarbilo, incluidos trimetilsililo, trimetilgermilo, metildietilsililo y similares, y radicales organometaloides sustituidos con halocarburo, incluyendo tris(trifluorometil)sililo, metilbis(difluorometil)sililo, bromometildimetilgermilo y similares; y radicales de boro disustituidos que incluyen dimetilboro, por ejemplo; y radicales del Grupo 15 disustituidos, incluyendo dimetilamina, dimetilfosfina, difenilamina, metilfenilfosfina, así como radicales del Grupo 16, incluyendo metoxi, etoxi, propoxi, fenoxi, metilsulfuro y etilsulfuro. Otros grupos sustituyentes R incluyen, pero no se limitan a, olefinas tales como sustituyentes olefínicamente insaturados que incluyen ligandos terminados en vinilo tales como, por ejemplo, 3-butenilo, 2-propenilo, 5-hexenilo, y similares. En una realización ilustrativa, al menos dos grupos R (dos grupos R adyacentes en una realización ilustrativa particular) se unen para formar una estructura de anillo que tiene de 3 a 30 átomos seleccionados del grupo que consiste en carbono, nitrógeno, oxígeno, fósforo, silicio, germanio, aluminio, boro y combinaciones de los mismos. Además, un grupo R sustituyente tal como 1-butanilo puede formar una asociación de unión al elemento M.

Cada X en la fórmula (I) anterior y para las fórmulas/estructuras (II) a (Va-d) a continuación se selecciona independientemente del grupo que consiste en: cualquier grupo saliente, en una realización ejemplar; iones halógeno, hidruros, alquilos  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_{12}$ , alquenilos  $\text{C}_2$  a  $\text{C}_{12}$ , arilos  $\text{C}_6$  a  $\text{C}_{12}$ , alquilarilos  $\text{C}_7$  a  $\text{C}_{20}$ , alcoxis  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_{12}$ , ariloxis  $\text{C}_6$  a  $\text{C}_{16}$ , alquilariloxis  $\text{C}_7$  a  $\text{C}_8$ , fluoroalquilos  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_{12}$ , fluoroarilo  $\text{C}_6$  a  $\text{C}_{12}$  e hidrocarburos  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_{12}$  que contienen heteroátomos y derivados sustituidos de los mismos, en una realización ilustrativa más particular; hidruro, iones halógeno, alquilos  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_6$ , alquenilos  $\text{C}_2$  a  $\text{C}_6$ , alquilarilos  $\text{C}_7$  a  $\text{C}_{18}$ , alcoxis  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_6$ , ariloxis  $\text{C}_6$  a  $\text{C}_{14}$ , alquilariloxis  $\text{C}_7$  a  $\text{C}_{16}$ , alquilcarboxilatos  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_6$ , carboxilatos de alquilo fluorados  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_6$ , arilcarboxilatos  $\text{C}_6$  a  $\text{C}_{12}$ , alquilarilcarboxilatos  $\text{C}_7$  a  $\text{C}_{18}$ , fluoroalquilos  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_6$ , fluoroalquenilos  $\text{C}_2$  a  $\text{C}_6$  y fluoroalquilarilos  $\text{C}_7$  a  $\text{C}_{18}$  en una realización ejemplar aún más particular; hidruro, cloruro, fluoruro, metilo, fenilo, fenoxi, benzoxi, tosilo, fluorometilos y fluoroenilos, en una realización ejemplar aún más particular; alquilos  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_{12}$ , alquenilos  $\text{C}_2$  a  $\text{C}_{12}$ , arilos  $\text{C}_6$  a  $\text{C}_{12}$ , alquilarilo  $\text{C}_7$  a  $\text{C}_{20}$ , alquilos  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_{12}$  sustituidos, arilos  $\text{C}_6$  a  $\text{C}_{12}$  sustituidos, alquilarilos  $\text{C}_7$  a  $\text{C}_{20}$  sustituidos y alquilos  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_{12}$  que contienen heteroátomos, arilos  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_{12}$  que contienen heteroátomos y alquilarilos  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_{12}$  que contienen heteroátomos, en una realización ejemplar aún más particular; cloruro, fluoruro, alquilos  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_6$ , alquenilos  $\text{C}_2$  a  $\text{C}_6$ , alquilarilos  $\text{C}_7$  a  $\text{C}_{18}$ , alquilos  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_6$  halogenados, alquenilos  $\text{C}_2$  a  $\text{C}_6$  halogenados, y alquilarilos  $\text{C}_7$  a  $\text{C}_{18}$  halogenados, en una realización ejemplar aún más particular; fluoruro, metilo, etilo, propilo, fenilo, metilfenilo, dimetilfenilo, trimetilfenilo, fluorometilos (mono-, di- y trifluorometilos) y fluorofenilos (mono-, di-, tri-, tetra- y pentafluorofenilos), en una realización ejemplar aún más particular; y fluoruro, en una realización ejemplar aún más particular.

Otros ejemplos no limitantes de grupos X incluyen aminas, fosfinas, éteres, carboxilatos, dienos, radicales de hidrocarburos que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, radicales de hidrocarburos fluorados (*p. ej.*,  $-\text{C}_6\text{F}_5$  (pentafluorofenilo)), carboxilatos fluorados (*p. ej.*,  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{O}^-$ ), hidruros, iones halógeno y combinaciones de los mismos. Otros ejemplos de ligandos X incluyen grupos alquilo tales como radicales de ciclobutilo, ciclohexilo, metilo, heptilo, tolilo, trifluorometilo, tetrametilmetileno, pentametileno, metilideno, metoxi, etoxi, propoxi, fenoxi, bis(N-metilanilida), dimetilamida, dimetilfosfuro y similares. En una realización ejemplar, dos o más X forman una parte de un anillo o sistema de anillos condensados. En al menos una realización específica, x puede ser un grupo saliente seleccionado del grupo que consiste en iones cloruro, iones bromuro, alquilos  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_{10}$ , y alquenilos  $\text{C}_2$  a  $\text{C}_{12}$ , carboxilatos, acetilacetatos y alcóxidos.

El compuesto catalítico de metalloceno incluye los de fórmula (I) donde  $\text{Cp}^{\text{A}}$  y  $\text{Cp}^{\text{B}}$  están unidos entre sí por al menos un grupo puente (A), de manera que la estructura se representa mediante la fórmula (II):



Estos compuestos puenteados representados por la fórmula (II) se conocen como "metallocenos puenteados". Los elementos  $\text{Cp}^{\text{A}}$ ,  $\text{Cp}^{\text{B}}$ , M, X y n en la estructura (II) son como se han definido anteriormente para la fórmula (I); donde cada ligando Cp está unido químicamente a M, y (A) se une químicamente a cada Cp. El grupo puente (A) puede incluir grupos hidrocarburo divalentes que contienen al menos un átomo del Grupo 13 a 16, tal como, pero sin limitarse a, al menos uno de un átomo de carbono, oxígeno, nitrógeno, silicio, aluminio, boro, germanio, estaño y combinaciones de los mismos; donde el heteroátomo también puede ser alquilo o arilo  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_{12}$  sustituido para satisfacer la valencia neutra. En al menos una realización específica, el grupo puente (A) también puede incluir grupos R sustituyentes como se definió anteriormente (para la fórmula (I)) que incluyen radicales halógeno y hierro.

En al menos una realización específica, el grupo puente (A) puede representarse mediante alquilenos  $C_1$  a  $C_6$ , alquilenos  $C_1$  a  $C_6$  sustituidos, oxígeno, azufre,  $R'_2C=$ ,  $R'_2Si=$ ,  $=Si(R')_2Si(R'_2)=$ ,  $R'_2Ge=$ , y  $R'P=$ , donde “=” “representa dos enlaces químicos,  $R'$  se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidruro, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, halocarbilo, halocarbilo sustituido, organometaloide sustituido con hidrocarbilo, organometaloide sustituido con halocarbilo, boro disustituido, átomos del grupo 15 disustituidos, átomos del grupo 16 sustituidos y radical halógeno; y donde dos o más  $R'$  pueden unirse para formar un anillo o sistema de anillos. En al menos una realización específica, el compuesto catalítico de metaloceno puenteado de fórmula (II) incluye dos o más grupos puente (A). En una o más realizaciones, (A) puede ser un grupo puente divalente unido tanto a  $Cp^A$  y  $Cp^B$  seleccionado del grupo que consiste en hidrocarbilos  $C_1$  a  $C_{20}$  divalentes e hidrocarbonilos  $C_1$  a  $C_{20}$  que contienen heteroátomo, donde los hidrocarbonilos que contienen heteroátomo incluyen de uno a tres heteroátomos.

El grupo puente (A) puede incluir metileno, etileno, etilideno, propilideno, isopropilideno, difenilmetileno, 1,2-dimetiletileno, 1,2-difeniletileno, 1,1,2,2-tetrametiletileno, dimetilsililo, dietilsililo, metil-etilsililo, trifluorometilbutilsililo, bis(trifluorometil)sililo, di(n-butil)sililo, di(n-propil)sililo, di(i-propil)sililo, di(n-hexil)sililo, dicitclohexilsililo, difenilsililo, ciclohexilfenilsililo, t-butilciclohexilsililo, di(t-butilfenil)sililo, di(p-tolil)sililo, y los restos correspondientes donde el átomo de Si se reemplaza por un átomo de Ge o uno de C; así como dimetilsililo, dietilsililo, dimetilgermilo y dietilgermilo. El grupo puente (A) también puede incluir grupos -Si(hidrocarbilo)2-O- (hidrocarbilo)2Si-Si(hidrocarbilo sustituido)2-O-(hidrocarbilo sustituido)2Si- y similares tales como -SiMe2-O-SiMe2- y -SiPh2-O-SiPh2-.

El grupo puente (A) también puede ser cíclico, teniendo, por ejemplo, de 4 a 10 miembros de anillo; en una realización ejemplar más particular, el grupo puente (A) puede tener de 5 a 7 miembros del anillo. Los miembros de anillo pueden seleccionarse de los elementos mencionados anteriormente, y, en una realización particular, pueden seleccionarse de uno o más de B, C, Si, Ge, N y O. Ejemplos no limitantes de estructuras de anillo que pueden estar presentes como, o como parte de, el resto puente son ciclobutilideno, ciclopentilideno, ciclohexilideno, cicloheptilideno, ciclooctilideno y los anillos correspondientes donde uno o dos átomos de carbono están reemplazados por al menos uno de Si, Ge, N y O. En una o más realizaciones, uno o dos átomos de carbono pueden reemplazarse por al menos uno de Si y Ge. La disposición de unión entre el anillo y los grupos Cp puede ser cis-, trans- o una combinación de las mismas.

Los grupos puente (A) cíclicos pueden ser saturados o insaturados y/o pueden llevar uno o más sustituyentes y/o pueden fusionarse a una o más de otras estructuras de anillo. Si está presente, el uno o más sustituyente(s) puede(n) estar, en al menos una realización específica, seleccionado del grupo que consiste en hidrocarbilo (*p. ej.*, alquilo, tal como metilo) y halógeno (*p. ej.*, F, Cl). Los uno o más grupos Cp a los que pueden fusionarse opcionalmente los restos puente cíclicos anteriores pueden estar saturados o insaturados, y se seleccionan del grupo que consiste en aquellos que tienen 4 a 10, más particularmente 5, 6, o 7 miembros de anillo (seleccionados del grupo que consiste en C, N, O y S en una realización ejemplar particular) tal como, por ejemplo, ciclopentilo, ciclohexilo y fenilo. Además, estas estructuras de anillo pueden fusionarse, por ejemplo, en el caso de un grupo naftilo. Además, estas estructuras de anillo (opcionalmente fusionadas) pueden portar uno o más sustituyentes. Ejemplos ilustrativos y no limitantes de estos sustituyentes son grupos hidrocarbilo (particularmente alquilo) y átomos de halógeno. Los ligandos  $Cp^A$  y  $Cp^B$  de fórmula (I) y (II) pueden ser diferentes entre sí. Los ligandos  $Cp^A$  y  $Cp^B$  de fórmula (I) y (II) pueden ser iguales. El compuesto catalítico de metaloceno puede incluir compuestos de metaloceno monoligando puenteados (*p. ej.*, componentes de catalizadores de monociclopentadienilo).

Se contempla que los componentes catalizadores de metaloceno analizados y descritos anteriormente incluyen sus isómeros estructurales u ópticos o enantioméricos (mezcla racémica), y, en una realización ejemplar, puede ser un enantiómero puro. Como se usa en la presente descripción, un único compuesto catalítico de metaloceno sustituido asimétricamente, puenteado, que tiene un isómero racémico y/o meso, no constituye, por sí mismo, al menos dos componentes catalizadores de metaloceno puenteados diferentes.

Como se indicó anteriormente, la cantidad del componente de metal de transición del uno o más compuestos catalíticos de metaloceno en el sistema catalítico puede oscilar entre un mínimo de aproximadamente 0,0,01 % en peso, aproximadamente 0,2 % en peso, aproximadamente 3 % en peso, %, aproximadamente 0,5 % en peso, o aproximadamente 0,7 % en peso hasta un máximo de aproximadamente 1 % en peso, aproximadamente 2 % en peso, aproximadamente 2,5 % en peso, aproximadamente 3 % en peso, aproximadamente 3,5 % en peso, o aproximadamente 4 % en peso, basado en el peso total del sistema catalítico.

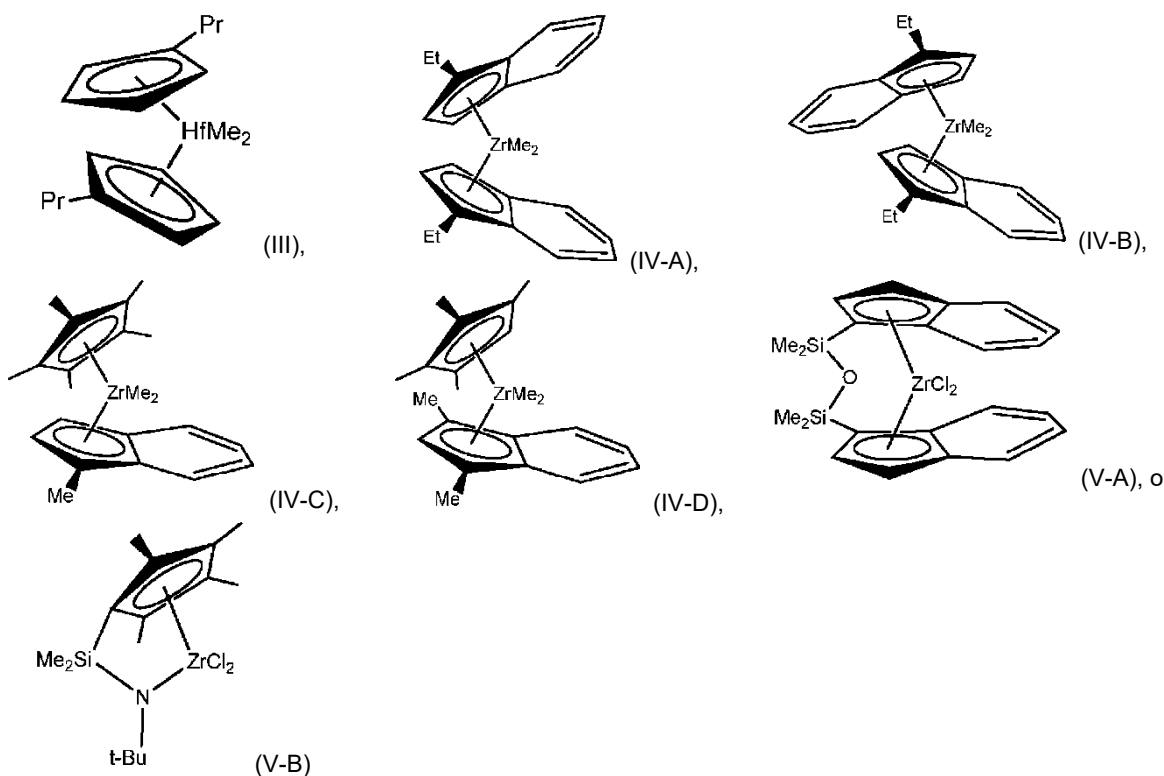
El “compuesto catalítico de metaloceno” puede incluir cualquier combinación de cualquier “realización” analizada y descrita en la presente descripción. Por ejemplo, el compuesto catalítico de metaloceno puede incluir, pero no se limita a, bis(n-propilciclopentadienil)hafnio  $(CH_3)_2$ , bis(n-propilciclopentadienil)hafnio  $F_2$ , bis(n-propilciclopentadienil)hafnio  $Cl_2$  o bis(n-butyl, metil ciclopentadienil)zirconio  $Cl_2$  o cualquier combinación de los mismos.

Otros compuestos catalíticos de metaloceno que pueden usarse son catalizadores de geometría restringida soportados (sCGC, por sus siglas en inglés) que incluyen (a) un complejo iónico, (b) un compuesto de metal de transición, (c) un compuesto organometálico y (d) un material de soporte. Tales catalizadores de sCGC se describen en la publicación PCT WO 2011/017092. En algunas realizaciones, el catalizador de sCGC puede incluir un ion

borato. El anión borato está representado por la fórmula  $[BQ_{4-z}(G_q(T-H)_r)_z]^{d-}$ , en donde: B es boro en un estado de valencia de 3; Q se selecciona del grupo que consiste en hidruro, dihidrocarbamilado, haluro, hidrocarbilo, hidrocarbilo y radicales hidrocarbilo sustituidos; z' es un número entero en un intervalo de 1 a 4; G es un radical hidrocarbonado polivalente que tiene r+1 valencias unidas a grupos M' y r (T-H); q es un número entero, 0 o 1; el grupo (T-H) es un radical en donde T incluye O, S, NR O PR, el átomo de O, S, N o P del cual está unido a un átomo de hidrógeno H, en donde R es un radical hidrocarbilo, un radical trihidrocarbilsililo, un radical trihidrocarbilo germilo o hidrógeno; r es un número entero de 1 a 3; y d es 1. Alternativamente, el ion borato puede estar representado por la fórmula  $[BQ_{4-z}(G_q(T-M^oR^c_{x-1}X^a)_r)_z]^{d-}$ , en donde: B es boro en un estado de valencia de 3; Q se selecciona del grupo que consiste en hidruro, dihidrocarbamilado, haluro, hidrocarbilo, hidrocarbilo y radicales hidrocarbilo sustituidos; z' es un número entero en un intervalo de 1 a 4; G es un radical hidrocarbonado polivalente que tiene r+1 valencias unidas a grupos B y r (T-M<sup>o</sup>R<sup>c</sup><sub>x-1</sub>X<sup>a</sup>); q es un número entero, 0 o 1; el grupo (T-M<sup>o</sup>R<sup>c</sup><sub>x-1</sub>X<sup>a</sup>) es un radical en donde T incluye O, S, NR o PR, el átomo de O, S, N o P del cual está unido a M<sup>o</sup>, en donde R es un radical hidrocarbilo, un radical trihidrocarbilsililo, un radical trihidrocarbilo germilo o hidrógeno; M<sup>o</sup> es un metal o metaloide seleccionado de los Grupos 1-14 de la Tabla Periódica de los Elementos, R<sup>c</sup> independientemente de cada aparición es hidrógeno o un grupo que tiene de 1 a 80 átomos distintos de hidrógeno que es hidrocarbilo, hidrocarbilsililo o hidrocarbilsililhidrocarbilo; X<sup>a</sup> es un grupo no interferente que tiene de 1 a 100 átomos distintos de hidrógeno que es hidrocarbilo sustituido con halo, hidrocarbilo sustituido con hidrocarbilamino, hidrocarbilo sustituido con hidrocarbiloxi, hidrocarbilamino, di(hidrocarbilo)amino, hidrocarbiloxi o haluro; x es un número entero distinto de cero que puede variar de 1 a un número entero igual a la valencia de M<sup>o</sup>; y es cero o un número entero distinto de cero que puede variar de 1 a un número entero igual a 1 menor que la valencia de M<sup>o</sup>; y x+y es igual a la valencia de M<sup>o</sup>; r es un número entero de 1 a 3; y d es 1. En algunas realizaciones, el ion borato puede ser de las fórmulas descritas anteriormente donde z' es 1 o 2, q es 1, y r es 1.

El sistema catalítico puede incluir otros catalizadores de sitio único tales como catalizadores que contienen el Grupo 15. El sistema catalítico puede incluir uno o más segundos catalizadores además del compuesto catalítico de sitio único tal como catalizadores basados en cromo, catalizadores Ziegler-Natta, uno o más catalizadores de sitio único adicionales tales como metallocenos o catalizadores que contienen el Grupo 15, catalizadores bimetalicos y catalizadores mixtos. El sistema catalítico también puede incluir AlCl<sub>3</sub>, cobalto, hierro, paladio o cualquier combinación de los mismos.

Los ejemplos de estructuras de compuestos MCN que pueden usarse en realizaciones incluyen el compuesto hafnio mostrado como fórmula (III), los compuestos de zirconio mostrados como fórmulas (IV-A-C) y compuestos de zirconio puenteados, mostrados como fórmulas (V-A-B).



Aunque estos compuestos se muestran con grupos metilo y cloro unidos al metal central, se puede entender que estos grupos pueden ser diferentes sin cambiar el catalizador involucrado. Por ejemplo, cada uno de estos sustituyentes puede ser independientemente un grupo metilo (Me), un grupo cloro (Cl), un grupo fluoro (F) o

cualquier número de otros grupos, incluyendo grupos orgánicos o grupos heteroátomo. Además, estos sustituyentes cambiarán durante la reacción, ya que un precatalizador se convierte en el catalizador activo para la reacción. Además, cualquier número de otros sustituyentes puede usarse en las estructuras de anillo, incluyendo cualquiera de los sustituyentes descritos anteriormente con respecto a las fórmulas (I) y (II).

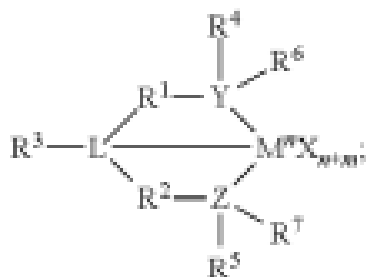
5 Compuestos catalíticos que contienen metal y átomo del grupo 15

10 El sistema catalítico puede incluir uno o más compuestos catalíticos que contienen metal del Grupo 15. El compuesto que contiene metal del Grupo 15 generalmente incluye un átomo de metal del Grupo 3 a 14, un átomo de metal del Grupo 3 a 7, o un átomo de metal del Grupo 4 a 6. En muchas realizaciones, el compuesto que contiene metal del Grupo 15 incluye 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.

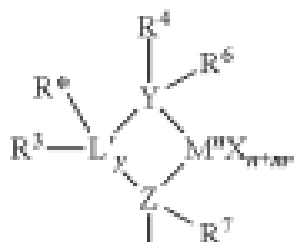
15 En una o más realizaciones, al menos uno de los átomos del Grupo 15 también está unido a un átomo del Grupo 15 o 16 a través de otro grupo que puede ser un grupo hidrocarbano C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, un grupo que contiene heteroátomo, silicio, germanio, estaño, plomo o fósforo, en donde el átomo del Grupo 15 o 16 también puede unirse a nada o a un hidrógeno, un grupo que contiene átomos del Grupo 14, un halógeno o un grupo que contiene heteroátomo, y en donde cada uno de los dos átomos del Grupo 15 también está unido a un grupo cíclico y puede unirse opcionalmente a hidrógeno, un halógeno, un heteroátomo o un grupo hidrocarbilo, o un grupo que contiene heteroátomo.

20 Los compuestos de metal que contienen el Grupo 15 pueden describirse más particularmente con las fórmulas (VI) o (VII):

25 (VI)



(VII)

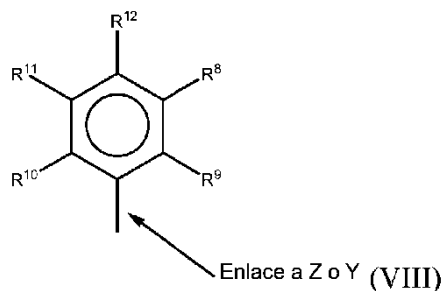


30 en la que M es un metal de transición del Grupo 3 a 12 o un metal del Grupo 13 o 14 del grupo principal, un metal del Grupo 4, 5 o 6. En muchas realizaciones, M es un metal del Grupo 4, tal como zirconio, titanio o hafnio. Cada X es independientemente un grupo saliente, tal como un grupo saliente aniónico. El grupo saliente puede incluir un hidrógeno, un grupo hidrocarbilo, un heteroátomo, un halógeno o un alquilo; y es 0 o 1 (cuando y es 0, el grupo L' está ausente). El término "n" es el estado de oxidación de M. En diversas realizaciones, n es +3, +4 o +5. En muchas realizaciones, n es +4. El término "m" representa la carga formal del ligando YZL o YZL', y es 0, -1, -2 o -3 en diversas realizaciones. En muchas realizaciones, m es -2. L es un elemento del Grupo 15 o 16, tal como nitrógeno; L' es un elemento del Grupo 15 o 16 o un grupo que contiene el Grupo 14, tal como carbono, silicio o germanio. Y es un elemento del Grupo 15, tal como nitrógeno o fósforo. En muchas realizaciones, Y es nitrógeno. Z es un elemento del Grupo 15, tal como nitrógeno o fósforo. En muchas realizaciones, Z es nitrógeno. R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son, independientemente, un grupo hidrocarbano C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, un grupo que contiene heteroátomo que tiene hasta veinte átomos de carbono, silicio, germanio, estaño, plomo o fósforo. En muchas realizaciones, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> es un grupo alquilo, arilo o aralquilo C<sub>2</sub> a C<sub>20</sub>, tal como un grupo alquilo C<sub>2</sub> a C<sub>20</sub> lineal, ramificado o cíclico, o un grupo hidrocarbano C<sub>2</sub> a C<sub>6</sub>. R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> también se pueden interconectar entre sí. R<sup>3</sup> puede estar ausente o puede ser un grupo hidrocarbano, un hidrógeno, un halógeno, un grupo que contiene heteroátomos. En muchas realizaciones, R<sup>3</sup> está ausente o es un hidrógeno, o un grupo alquilo lineal, cíclico o ramificado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono. R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> son independientemente un grupo alquilo, un grupo arilo, un 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, con frecuencia de hasta 20 átomos de carbono. En muchas realizaciones,  $R^4$  y  $R^5$  tienen entre 3 y 10 átomos de carbono, o son un grupo hidrocarburo  $C_1$  a  $C_{20}$ , grupo arilo  $C_1$  a  $C_{20}$  o un grupo aralquilo  $C_1$  a  $C_{20}$ , o un grupo que contiene heteroátomo.  $R^4$  y  $R^5$  se pueden interconectar entre sí.  $R^6$  y  $R^7$  están ausentes independientemente, son hidrógeno, un grupo alquilo, halógeno, heteroátomo o un grupo hidrocarbilo, tal como un grupo alquilo lineal, cíclico o ramificado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono. En muchas realizaciones,  $R^6$  y  $R^7$  están ausentes.  $R^8$  puede estar ausente, o puede ser un hidrógeno, un grupo que contiene átomos del Grupo 14, un halógeno o un grupo que contiene heteroátomo.

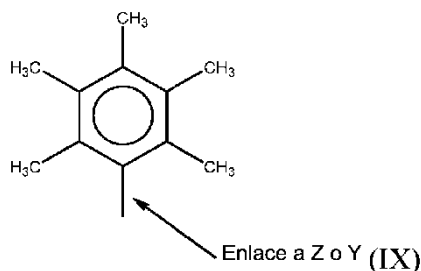
Por “carga formal del ligando YZL o YZL”, se entiende la carga de todo el ligando sin el metal y los grupos salientes X. Por “ $R^1$  y  $R^2$  también se pueden interconectar” se entiende que  $R^1$  y  $R^2$  se pueden unir directamente entre sí o se pueden unir entre sí a través de otros grupos. Por “ $R^4$  y  $R^5$  también se pueden interconectar” se entiende que  $R^4$  y  $R^5$  se pueden unir directamente entre sí o se pueden unir entre sí a través de otros grupos. Un grupo alquilo puede ser radicales alquilo lineales, ramificados, radicales alqueno, radicales alquino, radicales cicloalquilo, radicales arilo, radicales acilo, radicales aroilo, radicales alcoxi, radicales arilo, radicales alquilo, radicales dialquilamino, radicales alcocarbonilo, radicales ariloxicarbonilo, radicales carbamoilo, radicales alquil- o dialquil-carbamoilo, radicales aciloxi, radicales acilamino, radicales aroilamino, radicales alqueno lineales, ramificados o cíclicos, o combinaciones de los mismos. Un grupo aralquilo se define como un grupo arilo sustituido.

En una o más realizaciones,  $R^4$  y  $R^5$  son independientemente un grupo representado por la siguiente fórmula (VIII).



Cuando  $R^4$  y  $R^5$  son como la fórmula VII,  $R^8$  a  $R^{12}$  son cada uno independientemente hidrógeno, un grupo alquilo  $C_1$  a  $C_{40}$ , un haluro, un heteroátomo, un grupo que contiene heteroátomo que contiene hasta 40 átomos de carbono. En muchas realizaciones,  $R^8$  a  $R^{12}$  es un grupo alquilo  $C_1$  a  $C_{20}$  lineal o ramificado, tal como un grupo metilo, etilo, propilo o butilo. Cualquiera de los dos grupos R puede formar un grupo cíclico y/o un grupo heterocíclico. Los grupos cíclicos pueden ser aromáticos. En una realización  $R^9$ ,  $R^{10}$  y  $R^{12}$  son independientemente un grupo metilo, etilo, propilo o butilo (incluyendo todos los isómeros). En otra realización,  $R^9$ ,  $R^{10}$  y  $R^{12}$  son grupos metilo y  $R^8$  y  $R^{11}$  son hidrógeno.

En una o más realizaciones,  $R^4$  y  $R^5$  son ambos un grupo representado por la siguiente fórmula (IX).



Cuando  $R^4$  y  $R^5$  siguen la fórmula IX, M es un metal del Grupo 4, tal como zirconio, titanio o hafnio. En muchas realizaciones, M es circonio. Cada uno de L, Y y Z puede ser un nitrógeno. Cada uno de  $R^1$  y  $R^2$  pueden ser  $-CH_2-CH_2-$ .  $R^3$  puede ser hidrógeno, y  $R^6$  y  $R^7$  pueden estar ausentes.

El compuesto catalítico que contiene metal del Grupo 15 puede representarse mediante la siguiente fórmula (X).



La solución catalítica puede incluir solo compuestos catalíticos o puede incluir activadores además de los compuestos catalíticos. El disolvente líquido puede ser un alcano, tal como un alcano C<sub>5</sub> a C<sub>30</sub>, o un alcano C<sub>5</sub> a C<sub>10</sub>. También se pueden usar alcanos cíclicos tales como ciclohexano y compuestos aromáticos tales como tolueno. Además, se puede usar aceite mineral como disolvente. La solución empleada debería ser líquida en las condiciones de polimerización y relativamente inerte. La solución catalítica puede usarse directamente en una reacción de polimerización, por ejemplo, en una reacción de polimerización en solución.

La solución catalítica utilizada en el proceso de acabado puede prepararse disolviendo el compuesto catalítico y activadores opcionales en un disolvente líquido. En una realización, el líquido utilizado en la solución de compuesto catalítico es diferente del diluyente usado en la suspensión del componente catalizador. En otra realización, el líquido utilizado en la solución de compuesto catalítico es el mismo que el diluyente usado en la solución del componente catalizador.

Si la solución de catalizador incluye tanto activador como compuesto catalítico, la relación de metal en el activador respecto al metal en el compuesto catalítico en la solución puede ser de 1000:1 a 0,5:1, 300:1 a 1:1, o 150:1 a 1:1. En ciertos casos, puede ser ventajoso tener un exceso de compuesto catalítico de manera que la relación sea < 1:1, por ejemplo, 1:1 a 0, 5:1 o 1:1 a 0,1:1 o 1:1 a 0,01. En diversas realizaciones, el activador y el compuesto catalítico están presentes en la solución hasta aproximadamente 90 % en peso, hasta aproximadamente 50 % en peso, en hasta aproximadamente 20 % en peso, preferiblemente en hasta aproximadamente 10 % en peso, en hasta aproximadamente 5 % en peso, a menos de 1 % en peso, o entre 100 ppm y 1 % en peso, basado en el peso del disolvente y el activador o compuesto catalítico.

La solución de composición catalítica puede comprender cualquiera de los compuestos catalíticos solubles descritos en la sección de catalizador en el presente documento. Como el catalizador se disuelve en la solución, es deseable una solubilidad más alta. Por consiguiente, el compuesto catalítico en la solución de composición catalítica a menudo puede incluir un metaloceno, que puede tener una mayor solubilidad que otros catalizadores.

En el proceso de polimerización descrito a continuación, cualquiera de las soluciones que contienen componentes catalizadores descritas anteriormente se puede utilizar o puede combinarse con cualquiera de la suspensión/suspensiones que contienen el componente catalítico descritas anteriormente. Además, se puede utilizar más de una solución de componente catalítico.

#### Soportes de catalizador

Como se usa en el presente documento, los términos “soporte” y “portador” se usan indistintamente y se refieren a cualquier material de soporte, incluyendo un material de soporte poroso, tal como talco, óxidos inorgánicos y cloruros inorgánicos. El uno o más compuestos catalíticos de sitio único de la suspensión pueden estar soportados en los mismos o separados soportes junto con el activador, o el activador puede usarse en forma no soportada, o puede depositarse en un soporte diferente de los compuestos catalíticos de sitio único, o cualquier combinación de los mismos. Esto puede lograrse mediante cualquier técnica comúnmente utilizada en la técnica. Existen diversos otros métodos en la técnica para soportar un compuesto catalítico de sitio único. Por ejemplo, el compuesto catalítico de sitio único puede contener un ligando unido al polímero. Los compuestos catalíticos de sitio único de la suspensión se pueden secar por pulverización. El soporte usado con el compuesto catalítico de sitio único puede funcionalizarse.

El soporte puede ser o incluir uno o más óxidos inorgánicos, por ejemplo, de elementos del Grupo 2, 3, 4, 5, 13 o 14. El óxido inorgánico puede incluir, pero no se limita a, sílice, alúmina, titanía, circonia, boria, óxido de zinc, magnesita o cualquier combinación de los mismos. Las combinaciones ilustrativas de óxidos inorgánicos pueden incluir, pero no se limitan a, alúmina-sílice, sílice-titanía, alúmina-sílice-titanía, alúmina-circonia, alúmina-titanía y similares. El soporte puede ser o incluir alúmina, sílice o una combinación de los mismos. En una realización descrita en el presente documento, el soporte es sílice.

Los soportes de sílice disponibles comercialmente adecuados pueden incluir, pero no se limitan a, ES757, ES70, y ES70W disponibles de la empresa PQ Corporation. Los soportes de sílice-alúmina disponibles comercialmente adecuados pueden incluir, pero no se limitan a, SIRAL® 1, SIRAL® 5, SIRAL® 10, SIRAL® 20, SIRAL® 28M, SIRAL® 30, y SIRAL® 40, disponible de la empresa SASOL®. Generalmente, los soportes catalizadores que comprenden geles de sílice con activadores, tales como metilaluminóxanos (MAO), se usan en los sistemas de acabado descritos, ya que estos soportes pueden funcionar mejor para que los catalizadores portados en solución co-soportantes. Los soportes adecuados también pueden seleccionarse de los materiales Cab-o-sil® disponibles de la empresa Cabot Corporation y materiales de sílice disponibles de la empresa Grace division of W.R. Grace & Company.

Los soportes de catalizador también pueden incluir polímeros que están unidos covalentemente a un ligando en el catalizador. Por ejemplo, dos o más moléculas de catalizador pueden unirse a una sola cadena de poliolefina.

## Activadores del catalizador

5 Como se usa en el presente documento, el término “activador” puede referirse a cualquier compuesto o combinación de compuestos, soportados o no soportados, que puede activar un compuesto o componente catalítico de sitio único, tal como mediante la creación de una especie catiónica del componente catalítico. Por ejemplo, esto puede incluir la abstracción de al menos un grupo saliente (el grupo “X” en los compuestos catalíticos de sitio único descritos en el presente documento) del centro de metal del compuesto/componente catalítico de sitio único. El activador también puede denominarse “co-catalizador”.

10 Por ejemplo, el activador puede incluir un ácido de Lewis o un activador iónico no coordinante o activador ionizante, o cualquier otro compuesto que incluya bases de Lewis, alquilos de aluminio y/o co-catalizadores de tipo convencional. Además de metilaluminóxano (“MAO”) y metilaluminóxano modificado (“MMAO”) mencionados anteriormente, activadores ilustrativos pueden incluir, pero no se limitan a, aluminóxano o aluminóxano modificado, y/o compuestos ionizantes, neutros o iónicos, tales como tetrakis(pentafluorofenil)borato de dimetilnilinio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(3,5-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>fenil)borato de dimetilnilinio, tetrakis(3,5-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>fenil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(perfluoronaftil)borato de dimetilnilinio, tetrakis(pentafluoronaftil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(pentafluorofenil)aluminato de dimetilnilinio, tetrakis(pentafluorofenil)aluminato de trifenilcarbenio, tetrakis(perfluoronaftil)aluminato de trifenilcarbenio, tetrakis(perfluoronaftil)aluminato de dimetilnilino, tetrakis(perfluoronaftil)aluminato de trifenilcarbenio, un tris(perfluorofenil)boro, un tris(perfluoronaftil)boro, tris(perfluorofenil)aluminio, tris(perfluoronaftil)aluminio o cualquier combinación de los mismos.

25 Se reconoce que estos activadores pueden o no unirse directamente a la superficie de soporte o pueden modificarse para permitir que se unan a una superficie de soporte mientras se mantiene su compatibilidad con el sistema de polimerización. Dichos agentes de anclaje a red pueden derivarse de grupos que son reactivos con especies de hidroxilo superficial. Los ejemplos no limitantes de grupos funcionales reactivos que pueden usarse para crear anclajes incluyen haluros de aluminio, hidruros de aluminio, alquilos de aluminio, arilos de aluminio, alcóxidos de aluminio, reactivos de silicio electrófilos, alcoxisilanos, aminosilanos, boranos.

30 Los aluminóxanos pueden describirse como compuestos de aluminio oligoméricos que tienen subunidades de - Al(R)-O, donde R es un grupo alquilo. Los ejemplos de aluminóxanos incluyen, pero no se limitan a, metilaluminóxano (“MAO”), metilaluminóxano modificado (“MMAO”), etilaluminóxano, isobutilaluminóxano o una combinación de los mismos. Los aluminóxanos pueden producirse mediante la hidrólisis del respectivo compuesto de trialquilaluminio. El MMAO puede producirse mediante la hidrólisis de trimetilaluminio y un trialquilaluminio superior, tal como triisobutilaluminio. Los MMAO son generalmente más solubles en disolventes alifáticos y más estables durante el almacenamiento. Hay una variedad de métodos para preparar aluminóxano y aluminóxanos modificados.

40 En una o más realizaciones, puede usarse un MAO visualmente transparente. Por ejemplo, un aluminóxano turbio o gelificado puede filtrarse para producir un aluminóxano transparente o el aluminóxano transparente puede decantarse de una solución de aluminóxano turbia. En otra realización, puede usarse un aluminóxano turbio y/o gelificado. Otro aluminóxano puede incluir un aluminóxano de metilo modificado (“MMAO”) tipo 3A (disponible comercialmente de la empresa Akzo Chemicals, Inc. con el nombre comercial *Modified Methylaluminum type 3A*, analizado y descrito en la patente estadounidense n.º 5.041.584). Una fuente adecuada de MAO puede ser una solución que tenga de aproximadamente 1 % en peso a aproximadamente un 50 % en peso de MAO, por ejemplo. Las soluciones de MAO comercialmente disponibles pueden incluir el 10 % en peso y el 30 % en peso de soluciones de MAO disponibles de la empresa Albemarle Corporation, de Baton Rouge, La.

50 Como se señaló anteriormente, uno o más compuestos de organo-aluminio tales como uno o más compuestos de alquilaluminio pueden usarse junto con los aluminóxanos. Por ejemplo, las especies de alquilaluminio que pueden usarse son etóxido de dietilaluminio, cloruro de dietilaluminio y/o hidruro de diisobutilaluminio. Los ejemplos de compuestos de trialquilaluminio incluyen, pero no se limitan a, trimetilaluminio, trietilaluminio (“TEAL”), triisobutilaluminio (“TiBAL”), tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio, tripropilaluminio, tributilaluminio y similares.

## 55 Agentes de continuidad aditiva/control estático

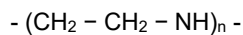
60 En los procesos de producción de polietileno en fase gaseosa, como se describe en el presente documento, puede ser deseable usar adicionalmente uno o más agentes de control estático para ayudar a regular los niveles estáticos en el reactor. Como se usa en el presente documento, un agente de control estático es una composición química que, cuando se introduce en un reactor de lecho fluidizado, puede influir o impulsar la carga estática (negativamente, positivamente, o a cero) en el lecho fluidizado. El agente de control estático específico usado puede depender de la naturaleza de la carga estática, y la elección del agente de control estático puede variar dependiendo del polímero que se produce y los compuestos catalíticos de sitio único que se usan.

65 Se pueden emplear agentes de control tales como estearato de aluminio. El agente de control estático usado puede seleccionarse por su capacidad para recibir la carga estática en el lecho fluidizado sin afectar negativamente la

productividad. Otros agentes de control estático adecuados también pueden incluir diestearato de aluminio, aminas etoxiladas y composiciones antiestáticas tales como las proporcionadas por la empresa Innospec Inc. con el nombre comercial OCTASTAT. Por ejemplo, OCTASTAT 2000 es una mezcla de un copolímero de polisulfona, una poliamina polimérica y ácido sulfónico soluble en aceite.

Cualquiera de los agentes de control mencionados anteriormente, así como los descritos en, por ejemplo, el documento WO 01/44322, enumerados bajo el título de sal metálica de carboxilato e incluyendo los productos químicos y composiciones enumerados como agentes antiestáticos pueden emplearse solos o en combinación como un agente de control. Por ejemplo, la sal metálica de carboxilato puede combinarse con un agente de control que contiene amina (*p. ej.*, una sal metálica de carboxilato con cualquier miembro de la familia que pertenece a la familia de productos de KEMAMINE® (disponible de la empresa Crompton Corporation) o ATMER® (disponible de la empresa ICI Americas Inc.).

Otros aditivos de continuidad útiles que incluyen aditivos de etilenimina útiles en las realizaciones descritas en el presente documento pueden incluir polietileniminas que tienen la siguiente fórmula general:



en la que n puede ser de aproximadamente 10 a aproximadamente 10.000. Las polietileniminas pueden ser lineales, ramificadas o hiperramificadas (*p. ej.*, formando estructuras de polímero dendríticas o arborescentes). Pueden ser un homopolímero o copolímero de etilenimina o mezclas de los mismos (denominadas polietilenimina(s) a continuación). Aunque polímeros lineales representados por la fórmula química  $-\text{[CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH]}-$  puede usarse como polietilenimina, también pueden usarse materiales que tienen ramificaciones primarias, secundarias y terciarias. La polietilenimina comercial puede ser un compuesto que tiene ramificaciones del polímero de etilenimina. Las polietileniminas adecuadas están disponibles comercialmente de la empresa BASF Corporation bajo el nombre comercial Lupasol. Estos compuestos pueden prepararse como una amplia gama de pesos moleculares y actividades de productos. Los ejemplos de polietileniminas comerciales vendidas por la empresa BASF adecuadas para su uso en la presente invención incluyen, pero no se limitan a, Lupasol FG y Lupasol WF. Otro aditivo de continuidad útil puede incluir una mezcla de diestearato de aluminio y un compuesto de tipo amina etoxilado, *p. ej.*, IRGASTAT AS-990, disponible de la empresa Huntsman (anteriormente Ciba Specialty Chemicals). La mezcla de diestearato de aluminio y compuesto de tipo amina etoxilado puede suspenderse en aceite mineral *p. ej.*, Hydrobrite 380. Por ejemplo, la mezcla de diestearato de aluminio y un compuesto de tipo amina etoxilado se puede suspender en aceite mineral para tener una concentración total de suspensión que varía de aproximadamente 5 % en peso a aproximadamente 50 % en peso o aproximadamente 10 % en peso a aproximadamente 40 % en peso, o aproximadamente 15 % en peso a aproximadamente 30 % en peso.

El o los aditivo(s) de continuidad o el o los agente(s) de control estático pueden añadirse al reactor en una cantidad que varía de 0,05 a 200 ppm, basado en el peso de todas las alimentaciones al reactor, excluyendo el reciclaje. En algunas realizaciones, el aditivo de continuidad puede añadirse en una cantidad que varía de 2 a 100 ppm, o en una cantidad que varía de 4 a 50 ppm.

#### Procesos de polimerización

Las composiciones catalíticas descritas en el presente documento pueden usarse para polimerizar una o más olefinas para proporcionar uno o más productos poliméricos a partir de la misma. Se puede usar cualquier proceso de polimerización adecuado, incluyendo, pero sin limitarse a, procesos de polimerización de alta presión, solución, suspensión y/o fase gaseosa. En realizaciones que usan otras técnicas además de la polimerización en fase gaseosa, pueden utilizarse modificaciones al sistema de adición de catalizador. Por ejemplo, se puede usar un sistema de acabado para alimentar el catalizador a un reactor de suspensión en bucle para la producción de copolímero de polietileno. En otras realizaciones, las soluciones catalíticas pueden usarse para alimentar uno o más catalizadores a un proceso de polimerización en solución.

El término "copolímero de polietileno" se refiere a un polímero que tiene al menos 50 % en peso de unidades derivadas de etileno. En diversas realizaciones, el copolímero de polietileno puede tener al menos 70 % en peso de unidades derivadas de etileno, al menos 80 % en peso de unidades derivadas de etileno, al menos 90 % en peso de unidades derivadas de etileno, o al menos 95 % en peso de unidades derivadas de etileno, o más. El copolímero de polietileno puede ser un terpolímero, que tiene una o más otras unidades monoméricas. Como se describe en el presente documento, un copolímero de polietileno puede incluir, por ejemplo, al menos una o más olefinas o comonómeros. Los comonómeros adecuados pueden contener de 3 a 16 átomos de carbono, de 3 a 12 átomos de carbono, de 4 a 10 átomos de carbono y de 4 a 8 átomos de carbono. Los comonómeros adecuados pueden incluir una o más alfa-olefinas. Los ejemplos de comonómeros incluyen, pero no se limitan a, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 4-metilpent-1-eno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-hexadeceno y similares.

Otras olefinas útiles en el presente proceso incluyen monómeros etilénicamente insaturados, diolefinas que tienen 4 a 18 átomos de carbono, dienos conjugados o no conjugados, polienos, monómeros de vinilo y olefinas cíclicas. Los monómeros útiles pueden incluir, pero no se limitan a, norborneno, norbornadieno, isobutileno, isopreno,

vinilbenzociclobutano, estirenos, estireno sustituido con alquilo, etiliden norbomeno, dicitopentadieno y ciclopenteno. En una realización ilustrativa del presente proceso, se produce un copolímero de etileno, donde con etileno, un comonomero que tiene al menos una alfa-olefina que tiene de 4 a 15 átomos de carbono, preferiblemente de 4 a 12 átomos de carbono, y lo más preferiblemente de 4 a 8 átomos de carbono, se polimeriza en un proceso en fase gaseosa. En otra realización del presente proceso, el etileno o el propileno se polimerizan con al menos dos comonomeros diferentes, opcionalmente uno de los cuales puede ser un dieno, para formar un terpolímero.

Un reactor de lecho fluidizado en fase gaseosa puede incluir una zona de reacción y una zona de reducción de velocidad. La zona de reacción puede incluir un lecho que incluye partículas de polímero en crecimiento, partículas de polímero formadas y una pequeña cantidad de partículas de catalizador fluidificadas por el flujo continuo del monómero gaseoso y el 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 transmiten a la zona de reacción. Se puede determinar fácilmente una tasa adecuada de flujo de gas mediante experimentación. La presencia de monómero gaseoso a la corriente de gas circulante puede ser a una tasa igual a la tasa a la que el producto de polímero particulado y el monómero asociado con el mismo se retira del reactor y la composición del gas que pasa a través del reactor se puede ajustar 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 hacerse pasar a la zona de reducción de velocidad donde las partículas arrastradas se eliminan, por ejemplo, ralentizando y cayendo a la zona de reacción. Si se desea, las partículas arrastradas más finas y el polvo se pueden eliminar en un sistema de separación, tal como un ciclón y/o filtro de partículas finas. El gas puede pasar a través de un intercambiador de calor donde se puede eliminar al menos una parte del calor de polimerización. El gas puede entonces comprimirse en un compresor y devolverse a la zona de reacción.

La temperatura del reactor del proceso de lecho fluido puede ser mayor de aproximadamente 30 °C, aproximadamente 40 °C, aproximadamente 50 °C, aproximadamente 90 °C, aproximadamente 100 °C, aproximadamente 110 °C, aproximadamente 120 °C, aproximadamente 150 °C o superior. En general, la temperatura del reactor se opera a la temperatura más alta factible teniendo en cuenta la temperatura de sinterización del producto polimérico dentro del reactor. Las temperaturas del reactor preferidas son entre 70 y 95 °C. Las temperaturas del reactor preferidas son entre 75 y 90 °C. Por lo tanto, el límite superior de temperatura en una realización es la temperatura de fusión del copolímero de polietileno producido en el reactor. Sin embargo, las temperaturas más altas pueden dar como resultado MWD más estrechas, que pueden mejorarse mediante la adición de metalocenos u otros catalizadores, como se describe en el presente documento.

El gas hidrógeno se puede usar en la polimerización de olefinas para controlar las propiedades finales de la poliolefina. Usando ciertos sistemas catalíticos, las concentraciones crecientes (presiones parciales) de hidrógeno pueden aumentar el índice de flujo (FI, por sus siglas en inglés) del copolímero de polietileno generado. Por lo tanto, el índice de flujo puede verse influenciado por la concentración de hidrógeno. 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 índice de flujo deseado de la resina de poliolefina final. Por ejemplo, la relación molar de hidrógeno con respecto a monómero total ( $H_2$ :monómero) puede ser mayor de aproximadamente 0,0001, mayor de aproximadamente 0,0005 o mayor de aproximadamente 0,001. Además, la relación molar de hidrógeno con respecto a monómero total ( $H_2$ :monómero) puede ser inferior a aproximadamente 10, inferior a aproximadamente 5, inferior a aproximadamente 3, y inferior a aproximadamente 0,10. Un intervalo deseable para la relación molar de hidrógeno a monómero puede incluir cualquier combinación de cualquier límite de relación molar superior con cualquier límite de relación molar inferior descrito en el presente documento. Expresado otra manera, la cantidad de hidrógeno en el reactor en cualquier momento puede variar hasta aproximadamente 5000 ppm, hasta aproximadamente 4000 ppm en otra realización, hasta aproximadamente 3000 ppm, o entre aproximadamente 50 ppm y 5000 ppm, o entre aproximadamente 50 ppm y 2000 ppm en otra realización. La cantidad de hidrógeno en el reactor puede variar desde un mínimo de aproximadamente 1 ppm, aproximadamente 50 ppm, o aproximadamente 100 ppm hasta un máximo de aproximadamente 400 ppm, aproximadamente 800 ppm, aproximadamente 1000 ppm, aproximadamente 1500 ppm, o aproximadamente 2000 ppm. Además, la relación de hidrógeno con respecto a monómero total ( $H_2$ :monómero) puede ser de aproximadamente 0,00001:1 a aproximadamente 2:1, aproximadamente 0,005:1 a aproximadamente 1,5:1, o aproximadamente 0,0001:1 a aproximadamente 1:1. La una o más presiones del reactor en un proceso de fase gaseosa (ya sea una etapa única o dos o más etapas) pueden variar de 690 kPa (100 psig) a 3448 kPa (500 psig), en el intervalo de 1379 kPa (200 psig) a 2759 kPa (400 psig), o en el intervalo de 1724 kPa (250 psig) a 2414 kPa (350 psig).

El reactor de fase gaseosa puede ser capaz de producir de aproximadamente 10 kg de polímero por hora (25 lb/h) a aproximadamente 90 900 kg/h (200 000 libras/h), o mayor, y mayor que aproximadamente 455 kg/h (1000 lb/h), mayor que aproximadamente 4540 kg/h (10 000 lb/h), mayor que aproximadamente 11 300 kg/h (25 000 lb/h), mayor que aproximadamente 15 900 kg/h (35 000 lb/h), y mayor que aproximadamente 22 700 kg/h (50 000 libras/hora) y aproximadamente 29 000 kg/h (100 000 lb/h) a aproximadamente 45 500 kg/h (100 000 lb/h).

Como se señaló, también se puede usar en las realizaciones un proceso de polimerización en suspensión. Un proceso de polimerización en suspensión usa generalmente presiones en el intervalo de aproximadamente 101 kPa (1 atmósfera) a aproximadamente 5070 kPa (50 atmósferas) o más, y temperaturas en el intervalo de aproximadamente 0 °C a aproximadamente 120 °C, y más particularmente de aproximadamente 30 °C a aproximadamente 100 °C. En una polimerización en suspensión, se puede formar una suspensión de polímero sólido en partículas en un medio diluyente de polimerización líquida al que se puede añadir etileno, comonomeros e hidrógeno junto con la composición catalítica. La suspensión que incluye diluyente puede retirarse 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 puede ser un alcano que tiene de 3 a 7 átomos de carbono, tal como, por ejemplo, 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 debería funcionar por encima de la temperatura y presión críticas del diluyente de reacción. En una realización, puede emplearse un medio de hexano, isopentano o isobutano. La suspensión se puede hacer circular en un sistema de bucle continuo.

El copolímero de polietileno puede tener una relación de índice de fusión (MIR o  $I_{21}/I_2$ ) que varía de aproximadamente 5 a aproximadamente 300, o de aproximadamente 10 a menos de aproximadamente 150, o, en muchas realizaciones, de aproximadamente 15 a aproximadamente 50. El índice de flujo (FI, HLMI o  $I_{21}$ ) se puede medir de acuerdo con ASTM D1238 (190 °C, 21,6 kg). El índice de fusión (MI,  $I_2$ ) se puede medir de acuerdo con ASTM D1238 (a 190 °C, 2,16 kg de peso).

El copolímero de polietileno puede tener una densidad de una baja de aproximadamente 0,87 g/cm<sup>3</sup>, aproximadamente 0,88 g/cm<sup>3</sup>, aproximadamente 0,89 g/cm<sup>3</sup>, aproximadamente 0,90 g/cm<sup>3</sup>, o de aproximadamente 0,91 g/cm<sup>3</sup> a una alta de aproximadamente 0,94 g/cm<sup>3</sup>, aproximadamente 0,95 g/cm<sup>3</sup>, aproximadamente 0,96 g/cm<sup>3</sup> o aproximadamente 0,97 g/cm<sup>3</sup>. La densidad puede determinarse de acuerdo con ASTM D-792. La densidad se expresa como gramos por centímetro cúbico (g/cm<sup>3</sup>) a menos que se indique lo contrario.

El copolímero de polietileno puede tener una densidad aparente, medida de acuerdo con el método B ASTM D1895, de aproximadamente 0,25 g/cm<sup>3</sup> a aproximadamente 0,5 g/cm<sup>3</sup>. Por ejemplo, la densidad aparente del polietileno puede variar desde un mínimo de aproximadamente 0,30 g/cm<sup>3</sup>, aproximadamente 0,32 g/cm<sup>3</sup>, o aproximadamente 0,33 g/cm<sup>3</sup> a un máximo de aproximadamente 0,40 g/cm<sup>3</sup>, aproximadamente 0,44 g/cm<sup>3</sup> o aproximadamente 0,48 g/cm<sup>3</sup>.

El copolímero de polietileno puede ser adecuado para artículos tales como películas, fibras, telas no tejidas y/o tejidas, artículos extruidos y/o artículos moldeados. Ejemplos de películas incluyen películas sopladas o fundidas formadas por coextrusión o por laminación útiles como película retráctil, película adhesiva, 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, revestimientos industriales, membranas, etc. en aplicaciones de contacto con alimentos y no alimentarias, películas agrícolas y láminas. Ejemplos de fibras incluyen hilado en estado fundido, hilado en solución y operaciones de fibra soplada por fusión para su uso en forma tejida o no tejida para hacer filtros, telas para pañales, productos de higiene, prendas médicas, geotextiles, etc. Los ejemplos de artículos extruidos incluyen tubos, tubos médicos, recubrimientos de alambre y cable, tuberías, geomembranas y revestimientos de estanques. Ejemplos de artículos moldeados incluyen construcciones de capa única y múltiples capas en forma de botellas, tanques, artículos huecos grandes, recipientes de alimentos rígidos y juguetes, etc.

### Ejemplos

Debe entenderse que, aunque la presente descripción se ha descrito junto con las realizaciones específicas de la misma, la descripción anterior pretende ilustrar y no limitar el alcance de la descripción. Otros aspectos, ventajas y modificaciones serán evidentes para los expertos en la técnica a la que pertenece la divulgación. Por lo tanto, los siguientes ejemplos se presentan para proporcionar a los expertos en la técnica una divulgación y descripción completas de cómo hacer y usar las composiciones divulgadas, y no pretenden limitar el alcance de la divulgación.

En aras de la brevedad, solo se describen explícitamente ciertos intervalos en el presente documento. 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.

Todos los valores numéricos son “aproximadamente” o “de manera aproximada” el valor indicado, y tienen en cuenta el error experimental y las variaciones que se esperaría por un experto en la técnica. Además, se han definido anteriormente diversos términos. En la medida en que un término usado en una reivindicación no se ha

definido anteriormente, debe proporcionarse la definición más amplia de personas en la técnica pertinente que han dado ese término como se refleja en al menos una publicación impresa o patente emitida.

5 Los datos de cromatografía de fraccionamiento cruzado (CFC) se adquirieron usando un instrumento CFC-2 de la empresa Polymer Char, Valencia, España. El funcionamiento del instrumento y el posterior procesamiento de datos (por ejemplo, parámetros de suavizado, referencias de ajuste y definición de límites de integración) se realizaron de acuerdo con la manera descrita en el Manual del Usuario CFC provisto del instrumento o de una manera comúnmente usada en la técnica. El instrumento estaba equipado con una columna TREF (acero inoxidable; d.e., 3/8"; longitud, 15 cm; empaquetamiento, microbolas de acero inoxidable no poroso) en la primera dimensión y un conjunto de columnas de GPC (columna Mixed B de 3 x PLgel 10  $\mu$ m de la empresa Polymer Labs, Reino Unido) en la segunda dimensión. Corriente abajo de la columna GPC estaba un detector infrarrojo (IR4 de la empresa Polymer Char) capaz de generar una señal de absorbancia que es proporcional a la concentración de polímero en solución.

15 El analito se disolvió en orto-diclorobenceno (concentración, 5 mg/ml) agitando a 150 °C durante 75 min. Después se cargó un volumen de 0,5 ml de la solución que contenía 2,5 mg de polímero en el centro de la columna TREF y se redujo la temperatura de la columna y se estabilizó a aproximadamente 120 °C durante 30 min. A continuación, se enfrió la columna lentamente (0,2 °C/min) a 30 °C (para ciclos ambientales) o -15 °C (para ciclos criogénicos) para cristalizar el polímero en el soporte inerte. La baja temperatura se mantuvo durante 10 min antes de inyectar la fracción soluble en la columna de GPC. Todos los análisis GPC se realizaron usando disolvente de orto-diclorobenceno a 1 ml/min, una temperatura de columna de 140 °C y en el modo "Inyecciones de GPC en solapamiento". Después, las fracciones posteriores de temperatura más alta se analizaron aumentando la temperatura de columna TREF a los puntos de ajuste de fracción de manera gradual, permitiendo que el polímero se disolviera durante 16 min ("tiempo de análisis"), e inyectando el polímero disuelto en la columna de GPC durante 3 min ("tiempo de elución").

25 Inicialmente, el método de calibración universal se usó para aproximar la masa molecular de polímeros de elución. Se usaron trece patrones de poliestireno de distribución de peso molecular estrecha (obtenido de la empresa Polymer Labs, Reino Unido) dentro del intervalo de 1,5-8200 Kg/mol para generar una curva de calibración universal. Los parámetros de Mark-Houwink se obtuvieron del Apéndice I de "Size Exclusion Chromatography" por S. Mori y H. G. Barth (Springer). Para poliestireno se usaron  $K = 1,38 \times 10^{-4}$  dl/g y  $\alpha = 0,7$ ; y para polietileno se usaron  $K = 5,05 \times 10^{-4}$  dl/g y  $\alpha = 0,693$ .

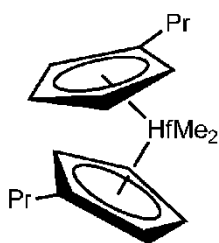
35 Para corregir aún más las desviaciones debidas a las concentraciones de inyección variables, se aplicó una corrección polinómica a la línea de base GPC de los datos de CFC para ajustarse a  $M_n$ ,  $M_w$  y  $M_z$  del analito como se determina mediante análisis GPC convencional. Por lo tanto, el valor corregido,  $\log(MW)_{corr}$  se calcula a partir del valor inicial,  $\log(MW)_{orig}$ , según la ecuación:

$$\log(MW)_{corr} = a + b \times \log(MW)_{orig} + c \times \log(MW)_{orig}^2 + d \times \log(MW)_{orig}^3$$

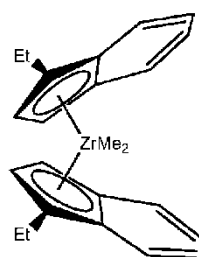
40 Los valores de a, b, c y d se ajustaron para minimizar el valor de  $(\log(M_{n,corr}) - \log(M_n))^2 + (\log(M_{w,corr}) - \log(M_w))^2 + (\log(M_{z,corr}) - \log(M_z))^2$ . Generalmente, los valores de a, c y d estaban cerca de cero, mientras que b estaba cerca de uno.

45 Se prepararon numerosos copolímeros de etileno-1-hexeno en un proceso continuo de polimerización en lecho fluidizado en fase gaseosa y se analizaron mediante cromatografía de fraccionamiento cruzado como se describió anteriormente. Los copolímeros de la invención 1-32 se prepararon con composiciones catalíticas que comprenden los compuestos catalíticos soportados sobre sílice/metilalumoxano y como se detalla en la tabla 3. En la tabla 3, "compuesto catalítico" se refiere al compuesto o compuestos catalítico(s) soportado(s) sobre sílice/metilalumoxano. El catalizador de acabado, si se usa, se refiere a un compuesto catalítico en solución añadido al catalizador soportado en línea y antes de la adición al reactor de polimerización en fase gaseosa. Las muestras de copolímero comparativo fueron una selección de copolímeros de etileno 1-hexeno o etileno 1-octeno disponibles comercialmente. Los resultados en la tabla 3 ilustran que la tendencia de partición de comonomero ( $\xi$ ) es una métrica efectiva para describir la distribución de comonomero de los copolímeros novedosos y que las distribuciones de comonomero son claramente distinguibles de cualquiera de los copolímeros de la técnica anterior analizados con respecto a una mayor tendencia al comonomero para residir en las cadenas poliméricas de alto peso molecular.

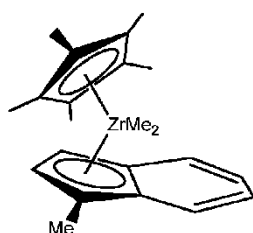
Los catalizadores referidos en la tabla 3 son los siguientes:



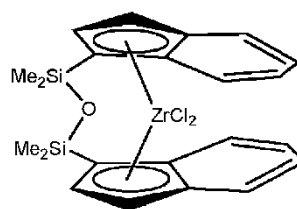
HfP



EtInd



(CpMe5)(1-MeInd)ZrMe2



meso-O (SiMe2Ind)2ZrMe2.

Tabla 3: Detalles del catalizador y propiedades de los copolímeros de polietileno

N.º	$\xi$	Compuesto catalítico	Compuesto catalítico de acabado	Comon.	Densidad g/cm <sup>3</sup>	I 2 dg/min	I 21/ I 2	Mn	Mw	Mz	Mw/Mn
1	1,824	HfP/Et-Ind	Et-Ind	C6	0,932	0,6448	49,9	23971	158611	647928	6,62
2	1,573	HfP	(CpMe5)(1-MeInd)ZrMe2	C6	0,932	1,731	33,1	18326	91292	266380	4,98
3	1,521	HfP/Et-Ind		C6	0,921	1,062	60,5	7349	118201	398132	16,08
4	1,508	HfP/Et-Ind	Et-Ind	C6	0,922	0,8761	58,9	16800	130502	402576	7,77
5	1,492	HfP/Et-Ind	Et-Ind	C6	0,930	0,4576	40,6	26415	160110	512924	6,06
6	1,487	HfP/Et-Ind	HfP	C6	0,921	1,0259	58,3	16532	123885	404170	7,49
7	1,437	HfP/Et-Ind	HfP	C6	0,922	1,0562	48,8	18964	118750	348847	6,26
8	1,428	HfP/Et-Ind	Et-Ind	C6	0,925	0,9004	36,1	28224	132219	383815	4,68
9	1,414	HfP/Et-Ind	Et-Ind	C6	0,919	0,851	36,5	22299	130569	366472	5,86
10	1,412	HfP	meso-O (SiMe2Ind)2ZrMe2	C6	0,926	0,6773	26,6	26462	118143	306568	4,46
11	1,393	HfP/Et-Ind	Et-Ind	C6	0,921	0,9395	48,5	11058	120583	355402	10,90
12	1,379	HfP/Et-Ind	Et-Ind	C6	0,920	0,835	50,0	16505	129328	382573	7,84
13	1,379	HfP	(CpMe5)(1-MeInd)ZrMe2	C6	0,929	1,164	32,6	18469	96130	275760	5,20
14	1,378	HfP/Et-Ind	Et-Ind	C6	0,919	0,7355	36,5	20704	133551	365047	6,45
15	1,370	HfP	Et-Ind	C6	0,934	1,595	48,1	11011	90415	314785	8,21
16	1,348	HfP/Et-Ind	Et-Ind	C6	0,921	0,8205	37,6	14155	132718	428476	9,38
17	1,334	HfP	Et-Ind	C6	0,930	1,015	37,0	14829	97208	288186	6,56
18	1,316	HfP/Et-Ind	Et-Ind	C6	0,922	0,9237	35,7	20559	130055	377221	6,33
19	1,312	HfP/Et-Ind	Et-Ind	C6	0,920	0,9585	37,2	11842	127073	381762	10,73
20	1,304	HfP	Et-Ind	C6	0,921	0,2966	35,4	21038	136835	392332	6,50
21	1,301	HfP/Et-Ind	Et-Ind	C6	0,920	0,9492	47,5	10311	124625	370695	12,09
22	1,298	HfP		C6	0,919	1,133	26,9	31030	118183	287972	3,81
23	1,295	HfP		C6	0,921	0,7314	24,8	27481	115881	428414	4,22
24	1,291	HfP		C6	0,919	1,05	25,9	31957	124339	311483	3,89
25	1,263	HfP	(CpMe4)(1,3Me2Ind)ZrMe2	C6	0,925	1,035	25,2	28387	99809	242087	3,52

ES 2 928 549 T3

26	1,256	HfP	(CpMe <sub>4</sub> )(1,3Me <sub>2</sub> Ind)ZrMe <sub>2</sub>	C6	0,924	0,8941	24,0	32069	106652	271381	3,33
27	1,235	HfP/Et-Ind	Et-Ind	C6	0,927	1	26,0	27476	135676	385278	4,94
28	1,222	HfP	meso-O (SiMe <sub>2</sub> Ind) <sub>2</sub> ZrMe <sub>2</sub>	C6	0,922	0,6067	23,8	30255	117800	281015	3,89
29	1,221	HfP/Et-Ind	Et-Ind	C6	0,920	0,9055	28,7	22845	127724	325535	5,59
30	1,210	HfP/Et-Ind	Et-Ind	C6	0,917	1	25,9	23317	134687	337419	5,78
31	1,172	HfP		C6	0,919	1,045	21,5	37612	124952	294636	3,32
32	1,172	HfP		C6	0,928	1,2	20,5	39292	122921	280307	3,13
*Ejemplo no dentro del alcance de la invención reivindicada en la presente memoria											

N.º	ξ	Copolímero comparativo	Comon.	Densidad g/cm <sup>3</sup>	I 2 dg/min	I 21/ I 2	Mn	Mw	Mz	Mw/Mn
33	1,153	Borstar FB 2230		0,923	0,2	110,0	12690	174650	810500	13,76
34	1,019	INEOS Eltex PF6212		0,920	1,2		24200	97770	230100	4,04
35	0,989	Evolue SP3010		0,926	0,8		14270	118590	513300	8,31
36	0,982	Elite 5400GS	C8	0,918	1		26340	100170	255700	3,80
37	0,924	Exceed 1018CA	C6	0,918	1		40680	108950	210600	2,68
38	0,804	Enable 2010CH	C6	0,920	1		22580	86020	183700	3,81
39	0,776	TOTAL M2710EP		0,927	0,9		31980	96170	198600	3,01
40	0,614	Dowlex 2045G	C8	0,920	1		24340	111880	360700	4,60

## REIVINDICACIONES

1. Un copolímero de polietileno, en donde el copolímero tiene una tendencia de partición de comonomero ( $\xi$ ) superior a 1,3, y en donde la tendencia de partición de comonomero se define mediante la ecuación (1) y mide el grado de preferencia de comonomero para cadenas más largas;

$$\xi = \frac{CPI}{PDI \times CDI} \quad (1)$$

en donde

CPI es un índice de partición de comonomero ( $\chi_w/\chi_n$ ) en donde  $\chi_w = \sum N_i(M_i C_i)^2 / \sum N_i(M_i C_i)$  y  $\chi_n = \sum N_i(M_i C_i) / \sum N_i$ ;

PDI es un índice de polidispersidad ( $M_w/M_n$ );

CDI es un índice de dispersión de comonomero ( $C_{w+1}/C_w$ ) en donde  $C_w = \sum N_i M_i C_i / \sum N_i M_i$  y  $C_{w+1} = \sum N_i M_i C_i^2 / \sum N_i M_i C_i$ ;

$M_i$  = peso molecular de un copolímero;

$N_i$  = número de copolímeros que tienen peso molecular  $M_i$ ;

$C_i$  = fracción en peso del comonomero en un copolímero;

$M_w$  = peso molecular promedio en peso del copolímero;

$M_n$  = peso molecular promedio en número del copolímero; y

$C_w$  = fracción en peso promedio del comonomero en el copolímero.

2. Un copolímero de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el copolímero tiene una tendencia a la partición de comonomero ( $\xi$ ) mayor o igual a aproximadamente 1,4; o en donde los parámetros  $N_i$ ,  $M_i$ ,  $C_i$ ,  $M_w$ ,  $M_n$  y  $C_w$  se obtienen usando una o más técnicas analíticas que miden el peso molecular y la composición de comonomero.

3. Un copolímero de acuerdo con la reivindicación 2, en donde los parámetros se obtienen usando cromatografía de fraccionamiento cruzado; o

en donde los parámetros se obtienen usando una combinación de cromatografía de fraccionamiento cruzado y otra técnica que mide el peso molecular; o

en donde los parámetros se obtienen usando una combinación de cromatografía de fraccionamiento cruzado y GPC convencional.

4. Un copolímero de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el comonomero es uno o más comonomeros que contienen 3 a 16 átomos de carbono; o en donde el comonomero es una o más alfa-olefinas.

5. Un copolímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el copolímero tiene un índice de fusión ( $I_2$ ) que varía de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 500; o

en donde el copolímero tiene un índice de fusión ( $I_2$ ) que varía de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 100;

en donde el copolímero tiene un índice de fusión ( $I_2$ ) que varía de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 20; o

en donde el copolímero tiene una relación de índice de fusión ( $I_{21}/I_2$ ) que varía de aproximadamente 5 a aproximadamente 300; o

en donde el copolímero tiene una relación de índice de fusión ( $I_{21}/I_2$ ) que varía de aproximadamente 10 a aproximadamente 150; o

en donde el copolímero tiene una relación de índice de fusión ( $I_{21}/I_2$ ) que varía de aproximadamente 15 a aproximadamente 70; o

en donde el copolímero tiene una densidad que varía de aproximadamente 0,87 g/cm<sup>3</sup> a aproximadamente 0,97 g/cm<sup>3</sup>; o

en donde el copolímero tiene una densidad que varía de aproximadamente 0,89 g/cm<sup>3</sup> a aproximadamente 0,94 g/cm<sup>3</sup>; o

en donde el copolímero tiene un índice de polidispersidad ( $M_w/M_n$ ) que varía de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 20.

6. Un método para preparar un copolímero de polietileno que tiene una tendencia a la partición de comonomero de más de 1,3 polimerizando etileno y uno o más comonomeros en presencia de una o más composiciones catalíticas, en donde la tendencia a la partición de comonomero se define por la ecuación (1) y mide el grado de preferencia del comonomero para cadenas más largas;

$$\xi = \frac{CPI}{PDI \times CDI} \quad (1)$$

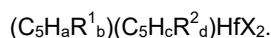
en donde

- 5 CPI es un índice de partición de comonomero ( $\chi_w/\chi_n$ ) en donde  $\chi_w = \sum N_i(M_i C_i)^2 / \sum N_i(M_i C_i)$  y  $\chi_n = \sum N_i(M_i C_i) / \sum N_i$ ;  
 PDI es un índice de polidispersidad ( $M_w/M_n$ );  
 CDI es un índice de dispersión de comonomero ( $C_{w+1}/C_w$ ) en donde  $C_w = \sum N_i M_i C_i / \sum N_i M_i$  y  $C_{w+1} = \sum N_i M_i C_i^2 / \sum N_i M_i C_i$ ;  
 10  $M_i$  = peso molecular de un copolímero;  
 $N_i$  = número de copolímeros que tienen peso molecular  $M_i$ ;  
 $C_i$  = fracción en peso del comonomero en un copolímero;  
 $M_w$  = peso molecular promedio en peso del copolímero;  
 $M_n$  = peso molecular promedio en número del copolímero; y  
 $C_w$  = fracción en peso promedio del comonomero en el copolímero.

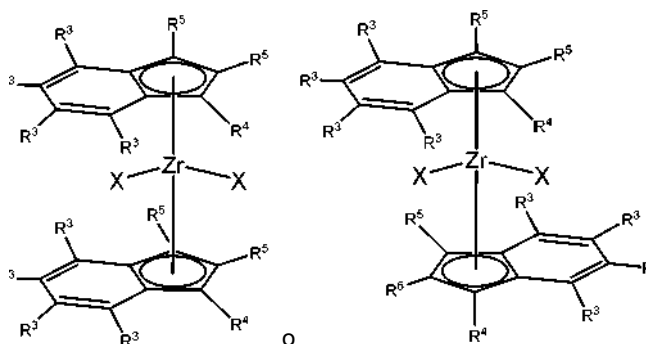
7. Un método de acuerdo con la reivindicación 6, en donde la una o más composiciones catalíticas comprenden un compuesto catalítico que tiene un átomo de titanio, uno de circonio o uno de hafnio, o

en donde la composición catalítica comprende dos o más compuestos catalíticos que comprenden un átomo de titanio, uno de circonio o uno de hafnio, o  
 en donde la composición catalítica comprende una composición catalítica soportada; o  
 en donde dos o más compuestos catalíticos se soportan conjuntamente en las mismas partículas de soporte o portador; o  
 en donde la composición catalítica comprende además uno o más activadores o co-catalizadores;  
 25 o  
 en donde el activador o co-catalizador comprende un aluminoxano, un borano ácido de Lewis o un activador ionizante no coordinador o combinaciones de los mismos.

8. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 6 o 7, en donde el uno o más compuestos catalíticos comprenden un compuesto con la siguiente fórmula:

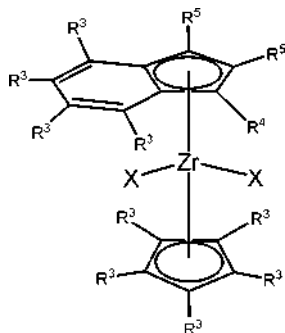


en donde, cada  $R^1$  es independientemente H, un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbilo sustituido o un grupo heteroátomo; cada  $R^2$  es independientemente H, un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbilo sustituido o un grupo heteroátomo; a y c son  $\geq 3$ ; a+b = c+d = 5; al menos un  $R^1$  y al menos un  $R^2$  es un grupo hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido; grupos  $R^1$  y  $R^2$  adyacentes pueden acoplarse para formar un anillo; y cada X es independientemente un grupo saliente seleccionado de un hidrocarbilo lábil, hidrocarbilo sustituido o grupo heteroátomo, o un radical divalente que se une a un grupo  $R^1$  o  $R^2$ ; o  
 en donde el uno o más compuestos catalíticos comprenden un compuesto que tiene al menos una de las siguientes fórmulas:

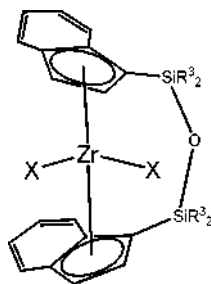


en donde cada  $R^3$  es independientemente H, un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbilo sustituido o un grupo heteroátomo;  $R^4$  es un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbilo sustituido o un grupo heteroátomo; cada  $R^5$  es independientemente H, un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbilo sustituido o un grupo heteroátomo; en donde  $R^3$ ,  $R^4$  y  $R^5$  pueden ser iguales o diferentes; en donde grupos  $R^3$ ,  $R^4$  o  $R^5$  se pueden unir con grupos  $R^3$ ,  $R^4$  o  $R^5$  en una estructura de ciclopentadienilo opuesta para formar uno o más puentes si el número de átomos que conectan los dos anillos de ciclopentadienilo es  $\geq 3$ ; y cada X es independientemente un grupo saliente seleccionado de un hidrocarbilo lábil, hidrocarbilo sustituido o grupo heteroátomo, o un radical divalente que se une a un grupo  $R^3$ ,  $R^4$  o  $R^5$ ; o

en donde el uno o más compuestos catalíticos comprenden un compuesto que tiene la siguiente fórmula:



5 en donde cada R<sup>3</sup> es independientemente H, un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbilo sustituido o un grupo heteroátomo; R<sup>4</sup> es un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbilo sustituido o un grupo heteroátomo; cada R<sup>5</sup> es independientemente H, un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbilo sustituido o un grupo heteroátomo; en donde R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> pueden ser iguales o diferentes; en donde grupos R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> o R<sup>5</sup> se pueden unir con grupos R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> o R<sup>5</sup> en una estructura de ciclopentadienilo opuesta para formar uno o más puentes si el número de átomos que conectan los dos anillos de ciclopentadienilo es  $\geq 3$ ; y cada X es independientemente un grupo saliente seleccionado de un hidrocarbilo lábil, hidrocarbilo sustituido o grupo heteroátomo, o un radical divalente que se une a un grupo R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> o R<sup>5</sup>; o  
 10 en donde el uno o más compuestos catalíticos comprenden un compuesto que tiene la siguiente fórmula:  
 15



20 en donde, cada R<sup>3</sup> es independientemente H, un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbilo sustituido o un grupo heteroátomo, en donde cada R<sup>3</sup> puede ser igual o diferente, cada X es independientemente un grupo saliente seleccionado de un hidrocarbilo lábil, un hidrocarbilo sustituido, un grupo heteroátomo o un radical divalente que se une a un grupo R<sup>3</sup>.  
 25

9. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 6 o 7, en donde la composición catalítica comprende dos o más de los compuestos catalíticos según una cualquiera de la reivindicación 6 en cualquier relación.
- 30 10. Un copolímero de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9, en donde el comonómero es uno o más comonómeros que contienen 3 a 16 átomos de carbono; o en donde el comonómero es una o más alfa-olefinas.
- 35 11. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 10, en donde la polimerización se realiza en fase gaseosa, fase de suspensión, fase de solución, alta presión o combinaciones de las mismas; o en donde la polimerización se realiza en un único reactor de fase gaseosa.
- 40 12. Un método para determinar la proclividad de un copolímero de polietileno para tener comonómero en cadenas de alto peso molecular que comprende las siguientes etapas:
- 45 a) analizar el copolímero, en donde el análisis comprende al menos cromatografía de fraccionamiento cruzado o una técnica que proporciona datos equivalentes;  
 b) obtener los parámetros N<sub>i</sub>, M<sub>i</sub>, C<sub>i</sub>, M<sub>w</sub>, M<sub>n</sub> y C<sub>w</sub> del análisis; y  
 c) calcular la tendencia de partición de comonómero ( $\xi$ ), usando la ecuación (1)

$$\xi = \frac{CPI}{PDI \times CDI} \quad (1)$$

en donde

- 5 CPI es un índice de partición de comonomero ( $\chi_w/\chi_n$ ) en donde  $\chi_w = \sum N_i(M_i C_i)^2 / \sum N_i(M_i C_i)$  y  
 $\chi_n = \sum N_i(M_i C_i) / \sum N_i$ ;  
 PDI es un índice de polidispersidad ( $M_w/M_n$ );  
 CDI es un índice de dispersión de comonomero ( $C_{w+1}/C_w$ ) en donde  $C_w = \sum N_i M_i C_i / \sum N_i M_i$  y  
 10  $C_{w+1} = \sum N_i M_i C_i^2 / \sum N_i M_i C_i$ ;  
 $M_i$  = peso molecular de un copolímero;  
 $N_i$  = número de copolímeros que tienen peso molecular  $M_i$ ;  
 $C_i$  = fracción en peso del comonomero en un copolímero;  
 $M_w$  = peso molecular promedio en peso del copolímero;  
 $M_n$  = peso molecular promedio en número del copolímero; y  
 15  $C_w$  = fracción en peso promedio del comonomero en el copolímero.
13. Un método de acuerdo con la reivindicación 12, en donde el análisis comprende adicionalmente GPC convencional.
- 20 14. Un método de acuerdo con la reivindicación 12 o la reivindicación 13, en donde el comonomero es uno o más comonomeros que contienen 3 a 16 átomos de carbono; o  
 en donde el comonomero es una o más alfa-olefinas.
- 25 15. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, en donde el copolímero tiene un índice de fusión ( $I_2$ ) que varía de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 500; o  
 en donde el copolímero tiene un índice de fusión ( $I_2$ ) que varía de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 100; o  
 30 en donde el copolímero tiene un índice de fusión ( $I_2$ ) que varía de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 20; o  
 en donde el copolímero tiene una relación de índice de fusión ( $I_{21}/I_2$ ) que varía de aproximadamente 5 a aproximadamente 300; o  
 en donde el copolímero tiene una relación de índice de fusión ( $I_{21}/I_2$ ) que varía de  
 35 aproximadamente 10 a aproximadamente 150; o  
 en donde el copolímero tiene una relación de índice de fusión ( $I_{21}/I_2$ ) que varía de aproximadamente 15 a aproximadamente 70; o  
 en donde el copolímero tiene una densidad que varía de aproximadamente 0,87 g/cm<sup>3</sup> a aproximadamente 0,97 g/cm<sup>3</sup>; o  
 40 en donde el copolímero tiene una densidad que varía de aproximadamente 0,89 g/cm<sup>3</sup> a aproximadamente 0,94 g/cm<sup>3</sup>; o  
 en donde el copolímero tiene un índice de polidispersidad ( $M_w/M_n$ ) que varía de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 20.

Figura 1

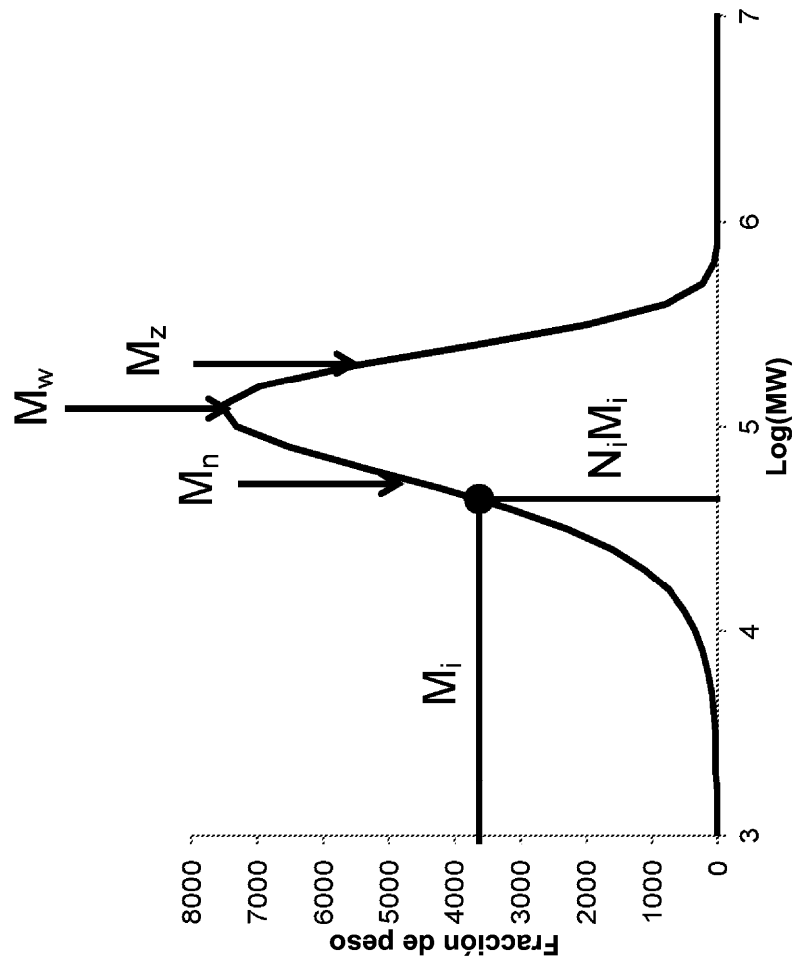


Figura 2

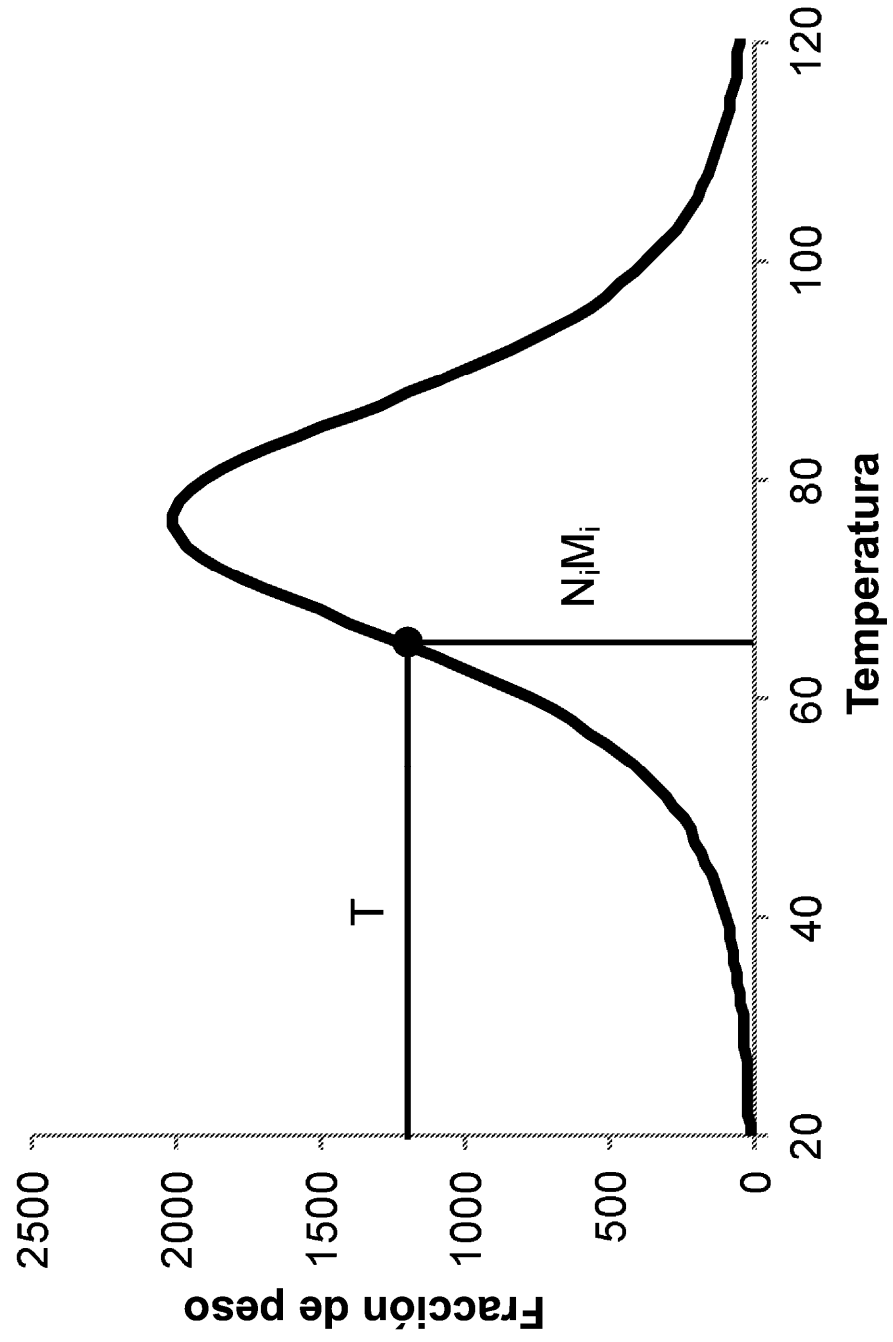
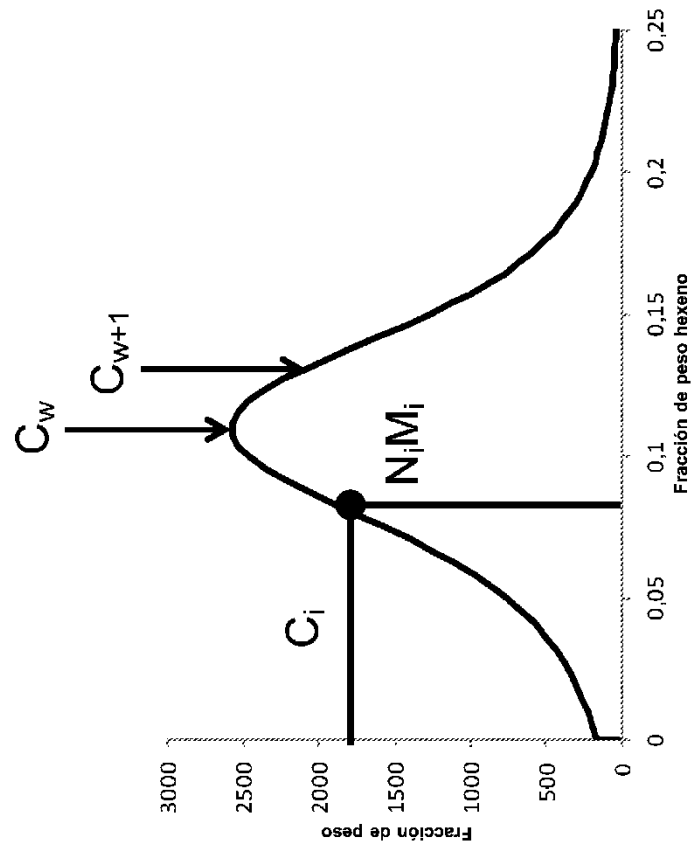


Figura 3



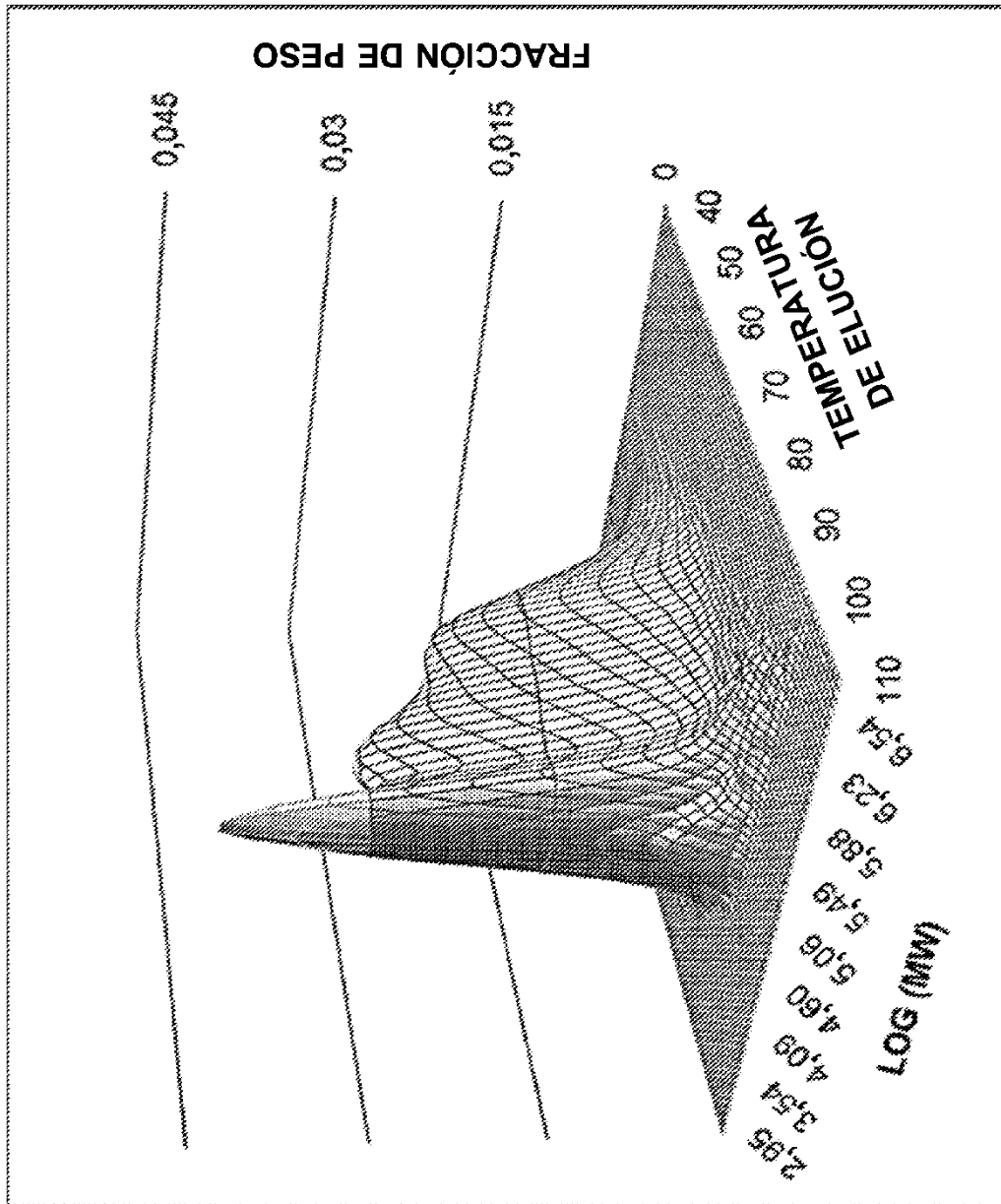


Figura 4

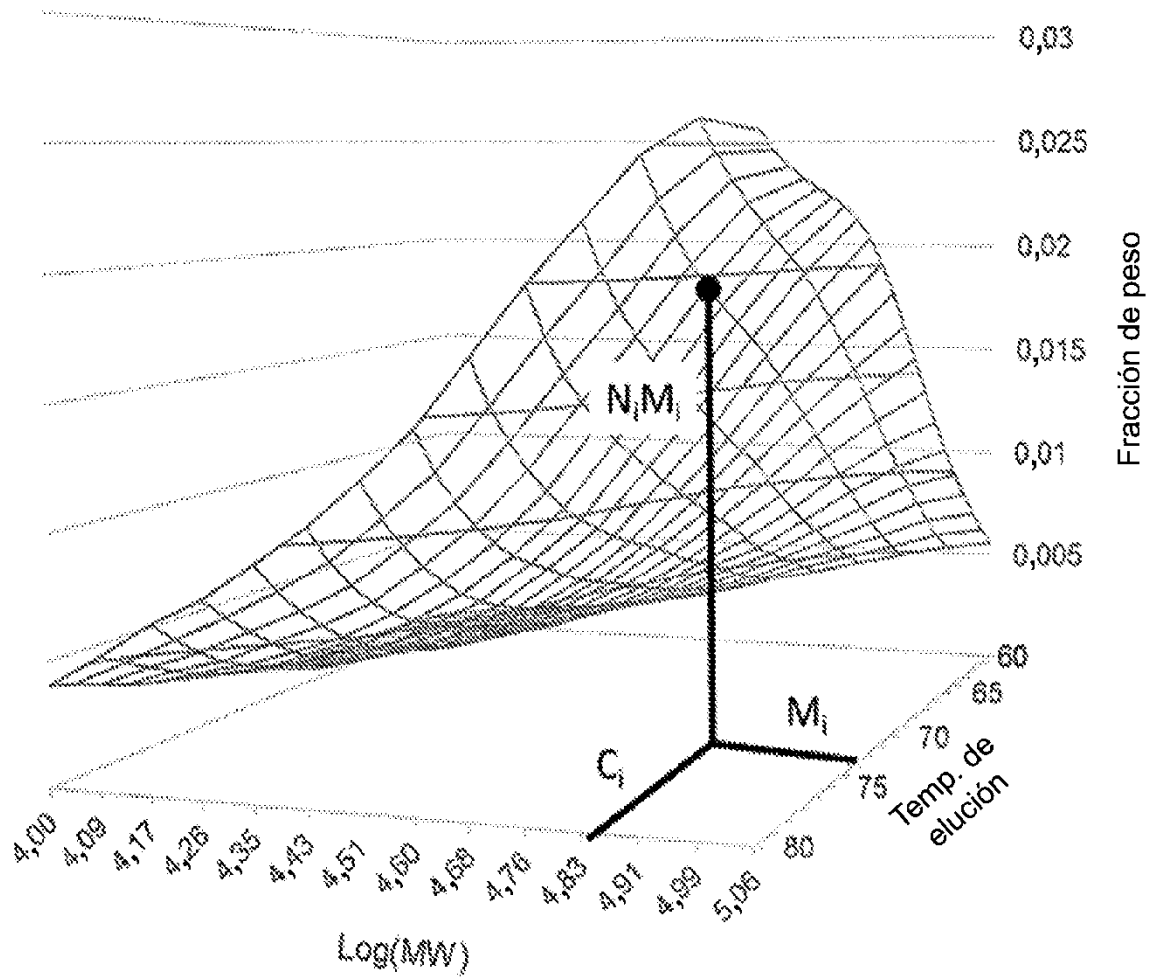


Figura 5

Figura 6

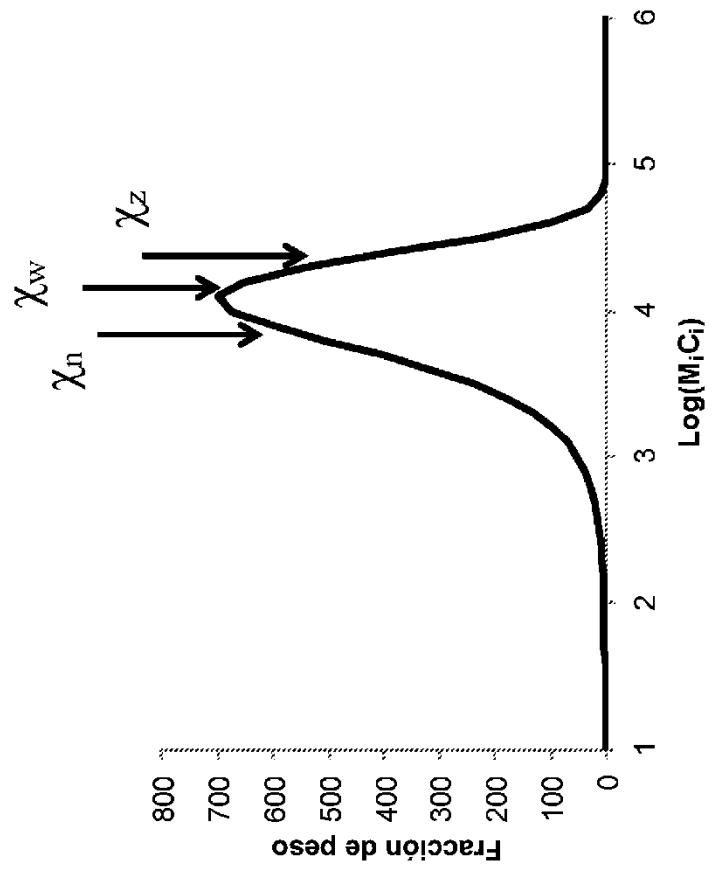


Figura 7

Entradas		Total	
	Comp1	Comp2	
% en peso	100,0	0,0	
% en moles C6	4,00	0,00	4,05
$M_n$	60000	0	62424
$\beta$	0,800	0,000	

$M_n$	62424	$C_n$	0,1148	$\chi_n$	6846
$M_w$	120372	$C_w$	0,110	$\chi_w$	14471
$M_z$	180056	$C_{w+1}$	0,129	$\chi_z$	21687
		$C_{w+2}$	0,144		
$M_w/M_n$ (PDI)	1,93	$C_{w+1}/C_w$ (CDI)	1,18	$\chi_w/\chi_n$ (CPI)	2,11
				CPI/ PDI x CDI	0,93
				(%)	

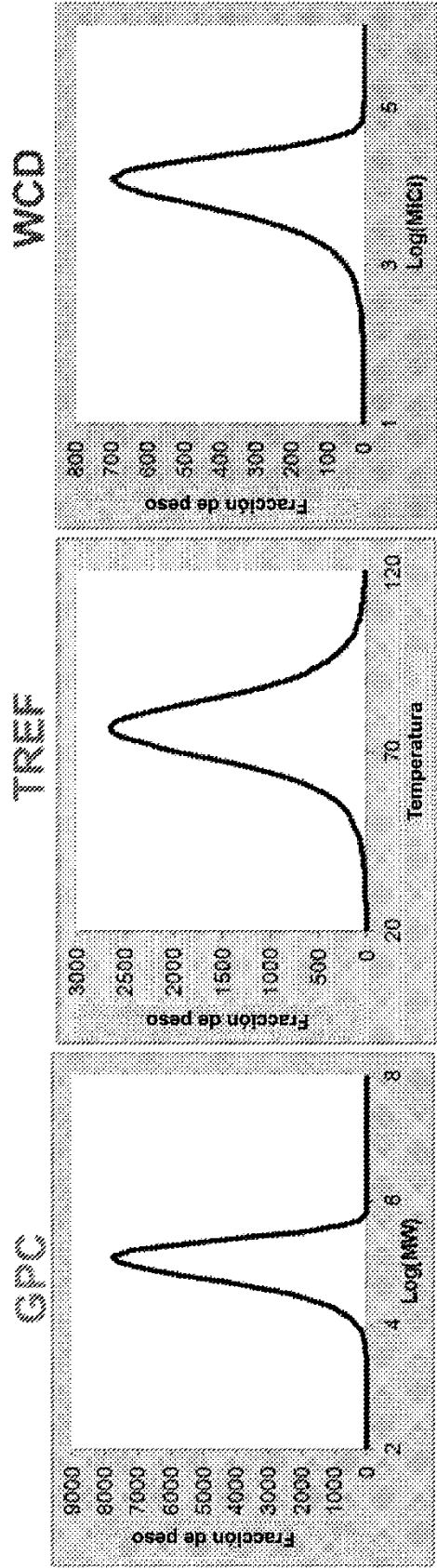


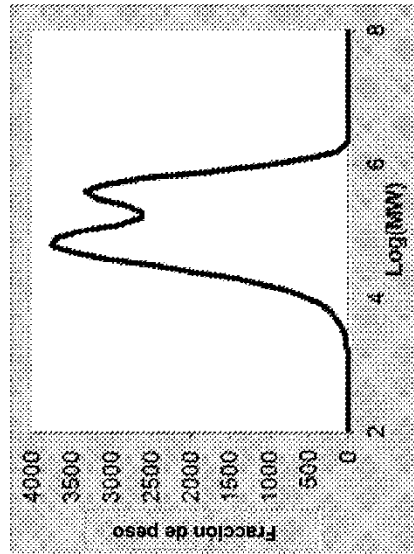
Figura 8

	Entradas		
	Comp1	Comp2	Total
% en peso	50,0	50,0	
% en moles $C_6$	4,00	4,00	4,01
$M_n$	30,000	200,000	53,216
$\beta$	0,200	0,200	

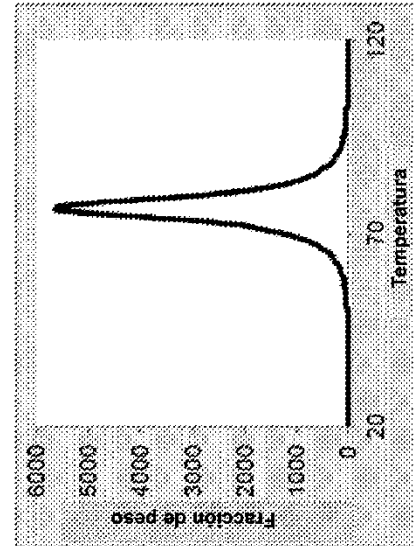
$M_n$	53216	$C_n$	0,1118	$\chi_n$	5834
$M_w$	230111	$C_w$	0,110	$\chi_w$	25665
$M_z$	533482	$C_{w+1}$	0,116	$\chi_z$	58926
		$C_{w+2}$	0,122		
$M_w/M_n$	4,32	$C_{w+1}/C_w$	1,06	$\chi_w/\chi_n$	4,40
(PDI)		(CDI)		(CPI)	

CPI/  
PDI x CDI 0,96  
(%)

GPC



TREF



WCD

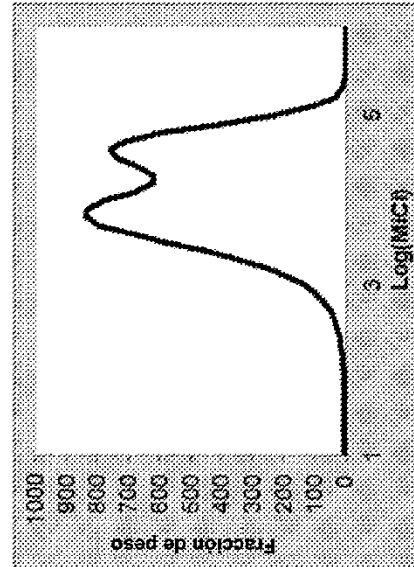


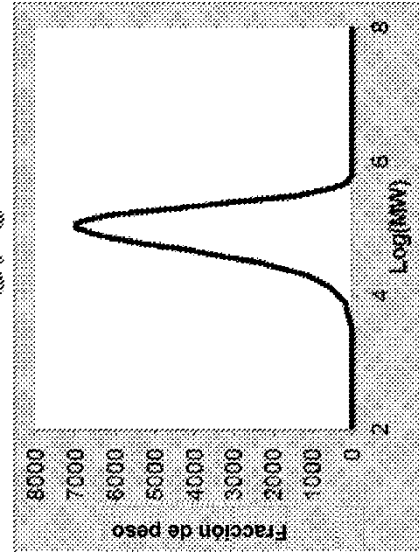
Figura 9

	Entradas		Total
	Comp1	Comp2	
% en peso	50,0	50,0	
% en moles C6	0,50	8,00	4,33
$M_n$	60000	60000	56849
$\beta$	0,200	0,200	

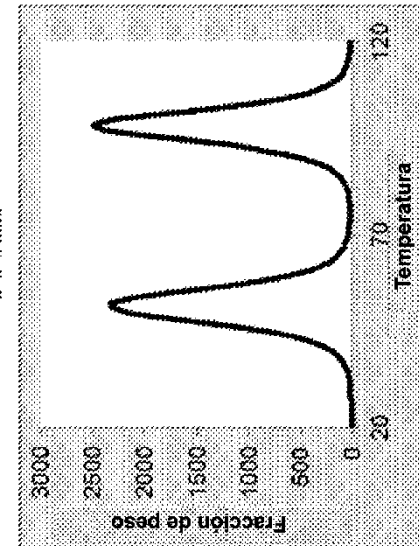
$M_n$	56849	$C_n$	0,1222	$\chi_n$	6360
$M_w$	112366	$C_w$	0,112	$\chi_w$	20007
$M_z$	169184	$C_{w+1}$	0,193	$\chi_z$	31926
		$C_{w+2}$	0,207		
$M_w/M_n$	1,98	$C_{w+1}/C_w$	1,72	$\chi_w/\chi_n$	3,15
(PDI)		(CDI)		(CPI)	

CPI/  
PDI x CDI 0.92  
( $\xi_c$ )

GPC



TREF



WCD

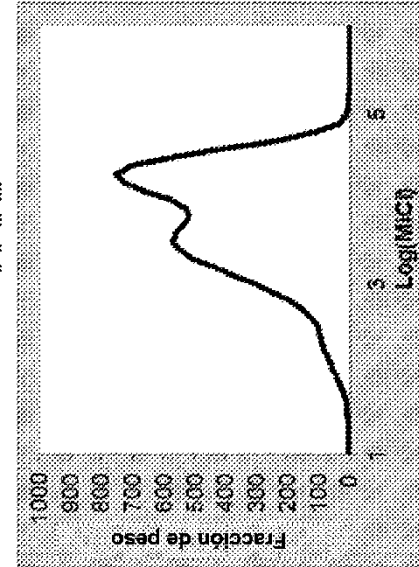


Figura 10

	Entradas		Total
	Comp1	Comp2	
% en peso	50,0	50,0	
% en moles C6	6,00	0,50	3,38
$M_n$	20,000	150,000	37,042
$\beta$	0,300	0,800	

$M_n$	37042	$C_n$	0,1455	$\chi_n$	3321
$M_w$	186931	$C_w$	0,090	$\chi_w$	7193
$M_z$	452148	$C_{w+1}$	0,158	$\chi_z$	11181
		$C_{w+2}$	0,180		
$M_w/M_n$	5,05	$C_{w+1}/C_w$	1,76	$\chi_w/\chi_n$	2,17
(PDI)		(CDI)		(CPI)	

CPI/  
PDI x CDI 0,24  
( $\xi_c$ )

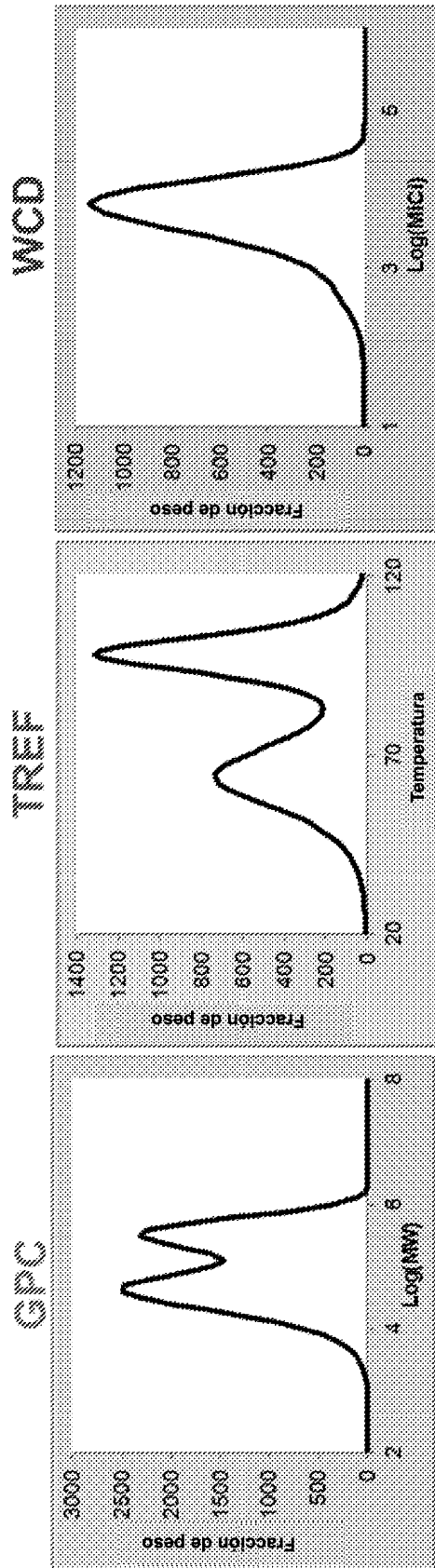


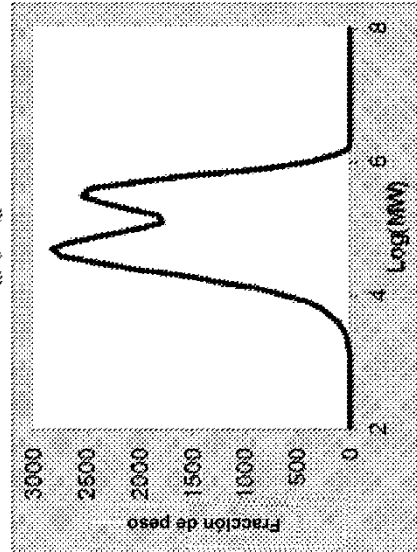
Figura 11

	Entradas		Total
	Comp1	Comp2	
% en peso	50,0	50,0	
% en moles C6	6,00	0,50	3,39
$M_n$	166,376	19,991	40,841
$\beta$	2,812	0,107	

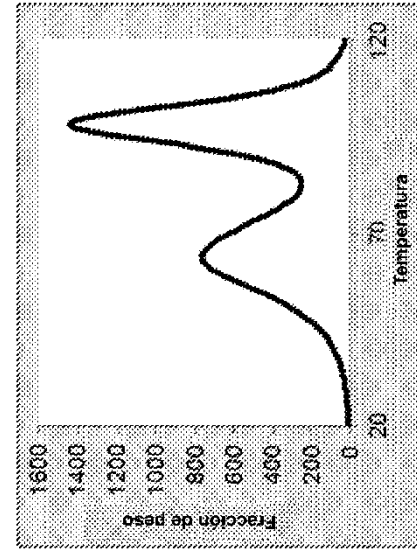
$M_n$ : 40841       $C_n$ : 0,0461       $\chi_n$ : 3660  
 $M_w$ : 189278       $C_w$ : 0,090       $\chi_w$ : 49485  
 $M_z$ : 448365       $C_{w+1}$ : 0,159       $\chi_z$ : 83468  
 $M_w/M_n$ : 4,63       $C_{w+2}$ : 0,182       $\chi_w/\chi_n$  (CPI): 13,52  
 $C_{w+1}/C_w$  (CDI): 1,78  
 $(PDI)$

CPI/  
 PDI x CDI      1,64  
 ( $\xi_c$ )

GPC



TREF



WCD

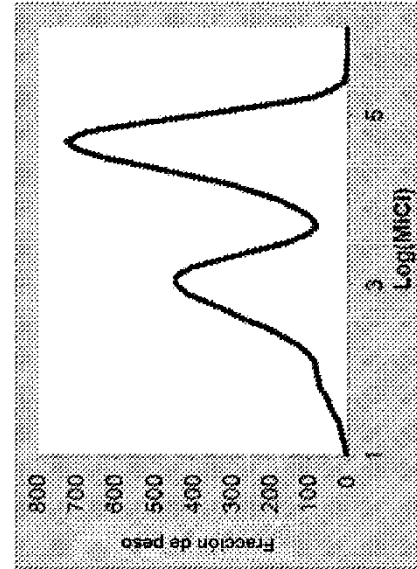


Figura 12

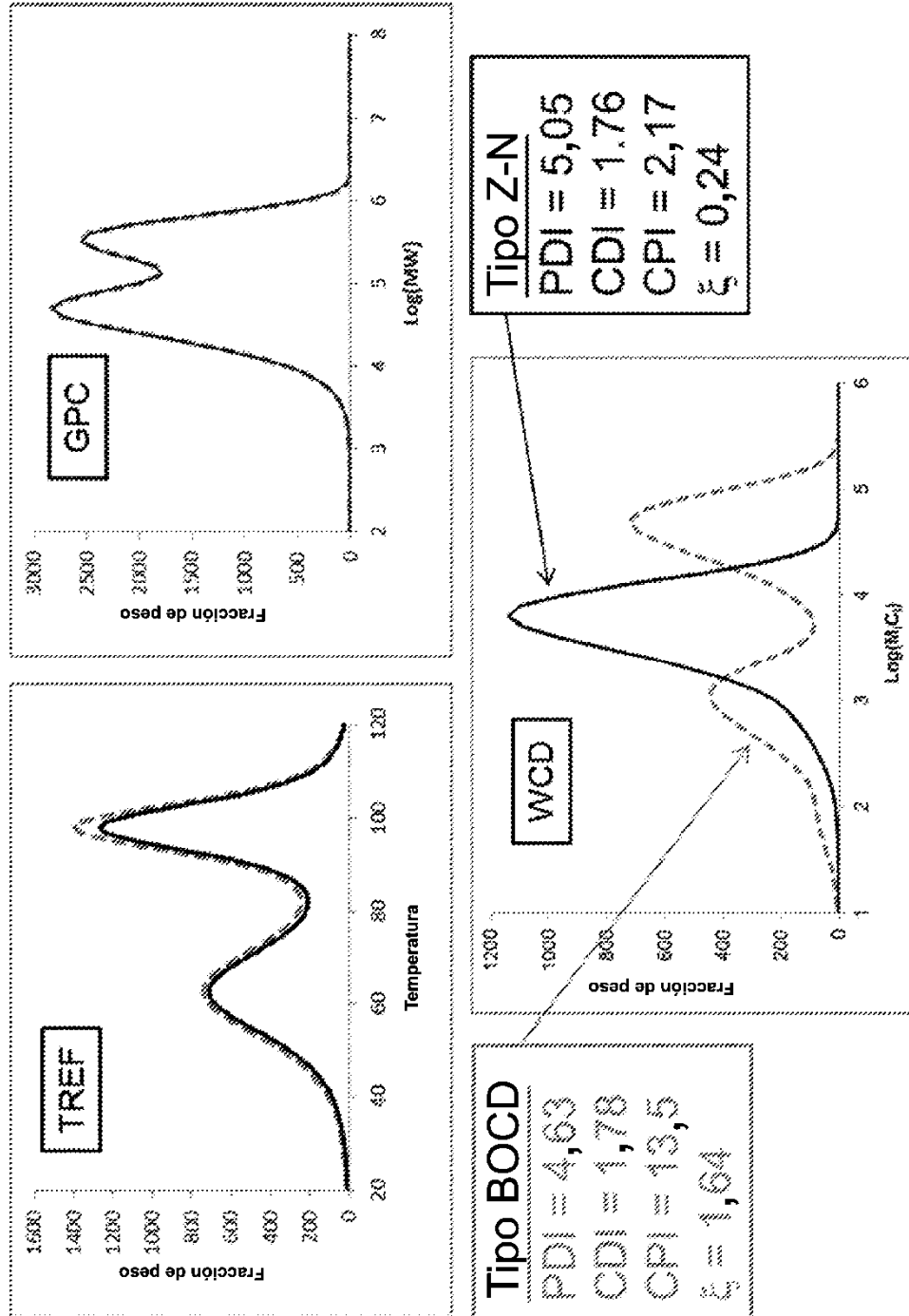


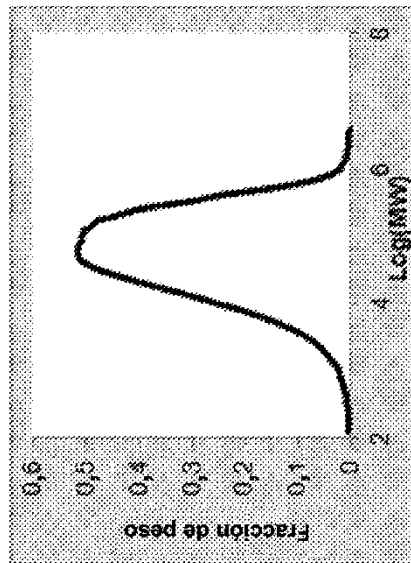
Figura 13

Entradas y resultados de la simulación															
FRACCIONES					TOTAL										
	% en peso	$\beta$	$M_n$	Frac. mol. C6	Descripción	$M_n$	$M_w$	$C_n$	$C_w$	$\chi_n$	$\chi_w$	$M_w/M_n$ (PDI)	$C_{w+1}/C_w$ (CDD)	$\chi_w/\chi_n$ (CPI)	CPI/ (PDI* CDD)
Fraction1	100	0,8	60,000	0,04	Única	62.424	120.372	0,115	0,110	6.846	14.471	1,93	1,18	2,11	0,93
Fraction2	0	0	0	0											
Fraction1	50	0,2	30,000	0,04	Distribución de MW amplia	53.216	230.111	0,112	0,110	5.834	25.665	4,32	1,06	4,40	0,96
Fraction2	50	0,2	200,000	0,04											
Fraction1	50	0,2	60,000	0,005	Composición amplia	56.849	112.366	0,122	0,112	6.360	20.007	1,98	1,72	3,15	0,92
Fraction2	50	0,2	60,000	0,0800											
Fraction1	50	0,3	20,000	0,06	Composición de "tipo Zn"	37.042	186.931	0,146	0,090	3.321	7.193	5,05	1,76	2,17	0,24
Fraction2	50	0,8	150,000	0,005											
Fraction1	50	2,81155	166,376	0,06	Composición de "tipo BOCD"	40.841	189.279	0,046	0,090	3.660	49.485	4,63	1,78	13,52	1,64
Fraction2	50	0,107249	19,991	0,005											

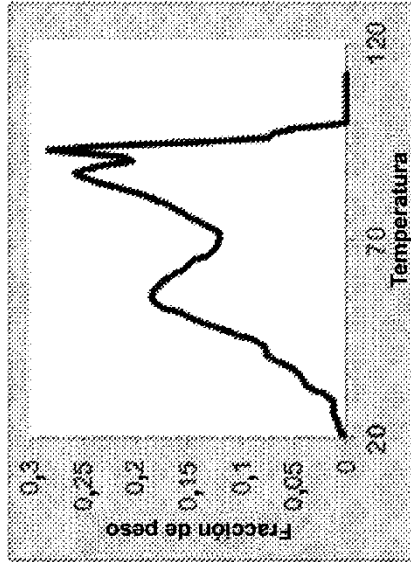
Figura 14

$M_n$	18,501	$C_n$	0,1985	$\chi_n$	2,243
$M_w$	129,369	$C_w$	0,136	$\chi_w$	31,996
$M_z$	382,513	$C_{w-1}$	0,179	$\chi_z$	110,981
		$C_{w-2}$	0,214		
$M_w/M_n$ (PDI)	7,84	$C_{w-1}/C_w$ (CDI)	1,32	$\chi_w/\chi_n$ (CPI)	14,26
		$\delta_w$	0,065	$\xi_c$	1,38

GPC



TREF



WCD

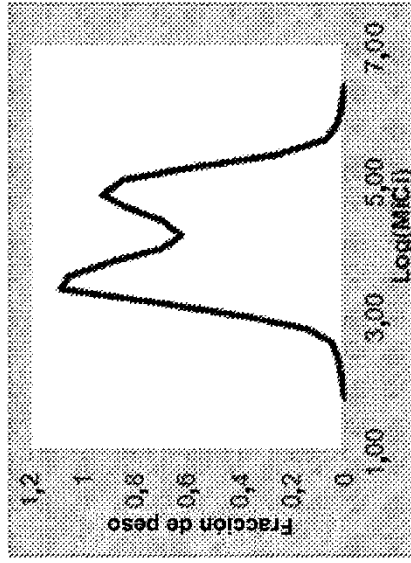


Figura 15

Descripción	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub>	M <sub>z</sub>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	C <sub>n</sub>	C <sub>w</sub>	C <sub>w+1</sub>	C <sub>w+2</sub>	C <sub>w+1</sub> /C <sub>w</sub>	χ <sub>n</sub>	χ <sub>w</sub>	χ <sub>z</sub>	χ <sub>w</sub> /χ <sub>n</sub>	ξ <sub>c</sub>
<i>Borstar FB 2230</i>	12.675	174.843	810.088	13,794	0,168	0,126	0,184	0,232	1,458	1.599	37.091	254.877	23,195	1,153
<i>Eltex PF6212</i>	24.183	97.880	229.973	4,048	0,139	0,108	0,125	0,138	1,149	2.620	12.422	32.400	4,741	1,019
<i>Evolve3010</i>	14.262	118.734	513.293	8,325	0,164	0,120	0,160	0,188	1,339	1.709	18.826	133.415	11,018	0,989
<i>Elite5400</i>	26.319	100.217	255.837	3,808	0,147	0,120	0,149	0,170	1,240	3.158	14.646	37.907	4,638	0,982
<i>Exceed1018</i>	40.689	108.934	210.594	2,677	0,115	0,097	0,116	0,143	1,196	3.952	11.686	26.028	2,957	0,924
<i>Enable2010</i>	22.577	86.134	183.600	3,815	0,161	0,103	0,114	0,131	1,101	2.336	7.894	17.070	3,380	0,804
<i>Total2710</i>	31.972	96.417	198.404	3,016	0,105	0,079	0,092	0,116	1,166	2.519	6.870	14.187	2,728	0,776
<i>LD103</i>	16.013	122.281	362.027	7,636	0,212	0,136	0,149	0,168	1,093	2.178	12.962	39.428	5,951	0,713
<i>LL3001</i>	25.274	113.763	348.279	4,501	0,175	0,119	0,185	0,231	1,557	3.005	12.955	39.378	4,312	0,615
<i>Dowlex2045</i>	24.320	112.059	360.717	4,608	0,165	0,107	0,140	0,170	1,312	2.600	9.642	28.999	3,709	0,614