

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 985 613**

51 Int. Cl.:

C08F 210/16 (2006.01)

C08F 4/6592 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.04.2016 PCT/US2016/027563**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.10.2016 WO16168479**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.04.2016 E 16719635 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.07.2024 EP 3283536**

54 Título: **Catalizadores para el control de ramificación de cadena larga**

30 Prioridad:

17.04.2015 US 201562148922 P

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

06.11.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**CROWTHER, DONNA J.;
HARLAN, C. JEFF;
LOVELL, JACKIE y
PENG, HAIQING**

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 985 613 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).

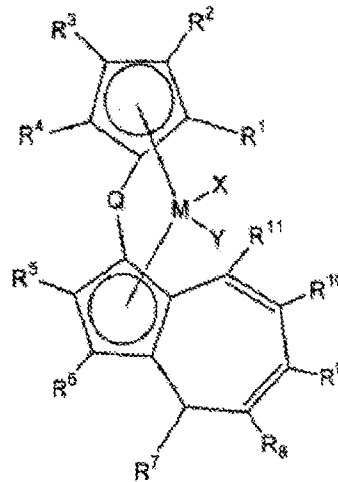
DESCRIPCIÓN

Catalizadores para el control de ramificación de cadena larga

5 **Antecedentes**

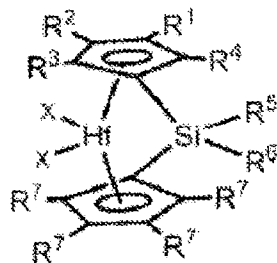
Los copolímeros de etileno-alfa-olefina (polietileno) se producen típicamente en un reactor de baja presión, utilizando, por ejemplo, procedimientos de polimerización en disolución, suspensión o fase gaseosa. La polimerización tiene lugar en presencia de sistemas de catalizadores tales como los que emplean, por ejemplo, un catalizador de Ziegler-Natta, un catalizador a base de cromo, un catalizador de metalloceno o combinaciones de los mismos.

El documento EP-A-2.009.017 se refiere a un compuesto de metal de transición que se utiliza para formar un catalizador de metalloceno para la polimerización de olefinas. El compuesto de metal de transición está representado por la fórmula general:



(en donde, R¹, R², R³, R⁴, R⁵ y R⁶ son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbonado, un grupo hidrocarbonado que contiene silicio o un grupo hidrocarbonado halogenado; sin embargo, dos o más cualesquiera de R¹, R², R³ y R⁴ son un sustituyente distinto de un átomo de hidrógeno y uno o más cualesquiera de R¹, R², R³ y R⁴ son un átomo de hidrógeno; además, R¹, R², R³ y R⁴ adyacentes no forman un anillo entre sí; R⁷ es un grupo hidrocarburo, un grupo hidrocarburo halogenado o un grupo hidrocarburo que contiene silicio que tiene 6 o más átomos de carbono R⁸, R⁹, R¹⁰ y R¹¹ son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarburo, un grupo hidrocarburo que contiene silicio o un grupo hidrocarburo halogenado; Q es un grupo silileno sustituido o un grupo germileno sustituido; X e Y son cada uno independientemente un ligando que forma un enlace c con M; y M es un metal de transición del grupo 4 de la tabla periódica)

El documento US-A-2014/194277 se refiere a una composición catalítica que comprende un compuesto catalítico soportado para formar un sistema catalítico soportado, en donde el compuesto catalítico comprende:



en donde R¹ es terc-butilo, R²⁻⁴ es un H, R⁵ y R⁶ es metilo, R⁷ es independientemente un H, o se conecta a un grupo R⁷ adyacente a través de una estructura de anillo; X es un halógeno.

El documento US-A-2009/318644 se refiere a un catalizador de polimerización, concretamente dicloruro de dimetilsilil (3-tercbutilciclopentadienil)(4-tercbutilciclopentadienil)hafnio).

Un artículo tomado de Chemistry Letters, Chemical Society of Japan, vol. 10, 1 de enero de 1989, páginas 1853-1856, se refiere a excelentes polimerizaciones isotácticas estereorregulares de propileno con catalizadores de metalloceno con puentes de silileno simétricos C2.

5 Varias composiciones de catalizadores que contienen un único sitio, por ejemplo, los catalizadores de metalloceno se han usado para preparar copolímeros de polietileno, produciendo copolímeros relativamente homogéneos a buenas tasas de polimerización. A diferencia de las composiciones de catalizadores de Ziegler-Natta tradicionales, las composiciones de catalizador de sitio único, tales como catalizadores de metalloceno, son compuestos catalíticos en donde cada molécula de catalizador contiene uno o sólo unos pocos sitios de polimerización. Los catalizadores de sitio único a menudo producen copolímeros de polietileno que tienen una distribución estrecha de peso molecular. Aunque hay catalizadores de sitio único que pueden producir distribuciones de peso molecular más anchas, estos catalizadores a menudo muestran un estrechamiento de la distribución de peso molecular a medida que aumenta la temperatura de reacción, por ejemplo, para aumentar las tasas de producción. Además, un catalizador de sitio único incorporará a menudo comonómero entre las moléculas del copolímero de polietileno a una velocidad relativamente uniforme. La distribución de peso molecular y la cantidad de incorporación de comonómero se pueden usar para determinar una distribución de la composición.

La distribución de la composición de un copolímero de etileno y alfa-olefina se refiere a la distribución del comonómero, 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 (BCD). Cuando la cantidad de comonómero 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".

Además, la distribución de la composición puede tener una variación en la cantidad de comonómero incorporado en las cadenas largas frente a las cadenas cortas.

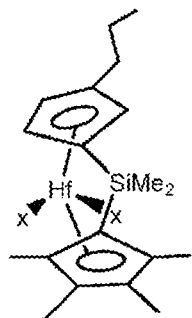
Se sabe que la distribución de la composición influye en las propiedades de los copolímeros, por ejemplo, rigidez, tenacidad, contenido extraíble, resistencia al agrietamiento por estrés ambiental y termosellado, entre otras propiedades. La distribución de la composición de una poliolefina se puede medir fácilmente mediante métodos conocidos en la técnica, por ejemplo, fraccionamiento por elución con aumento de la temperatura (TREF) o fraccionamiento por análisis de cristalización (CRYSTAF).

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), mientras que los catalizadores de metalloceno producen normalmente resinas con distribuciones de composición estrechas (NCD).

Además de la ramificación de cadena corta, como se analizó anteriormente, los catalizadores poliméricos a menudo generan polímeros que tienen ramificación de cadena larga. La ramificación de cadena larga puede ser útil en algunas aplicaciones, por ejemplo, contribuyendo a la alineación del polímero en el procesamiento, lo que puede hacer que el polímero sea más resistente. Sin embargo, la alineación también puede crear problemas, como la anisotropía en las propiedades del polímero. Por consiguiente, sería útil controlar la ramificación de cadenas largas.

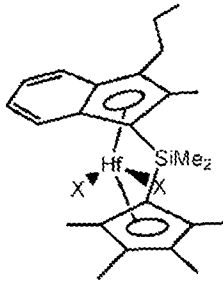
Resumen

Una realización a modo de ejemplo descrita en el presente documento proporciona un método para polimerizar olefinas para producir un polímero de poliolefina con control sobre la ramificación de cadena larga, que incluye poner en contacto etileno y un comonómero con un sistema catalítico, en donde el sistema catalítico incluye un compuesto catalítico que comprende:



en donde el compuesto catalítico comprende:

5



10

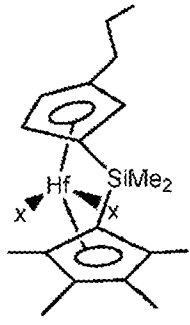
15

en donde cada X es independientemente un grupo saliente seleccionado de un halógeno, un hidrocarbilo lábil, un hidrocarbilo sustituido o un grupo heteroátomo.

20

Otra realización a modo de ejemplo proporciona una composición catalítica que comprende un compuesto catalítico soportado para formar un sistema catalítico soportado, en donde el compuesto catalítico comprende:

25

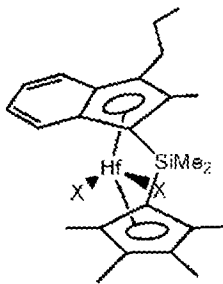


30

35

en donde el compuesto catalítico comprende:

40



45

50

en donde cada X es independientemente un grupo saliente seleccionado de un halógeno, un hidrocarbilo lábil, un hidrocarbilo sustituido o un grupo heteroátomo.

Descripción detallada

55

La figura 1 es un gráfico de la viscosidad de corte para los polímeros producidos por los catalizadores de prueba frente a los polímeros de control.

La figura 2 es un gráfico de la viscosidad de alargamiento de los polímeros producidos por los catalizadores de prueba frente a los polímeros de control.

60

La figura 3 es un gráfico de la resistencia en estado fundido de los polímeros producidos por los catalizadores de prueba frente a los polímeros de control.

65

La figura 4 es un gráfico comparativo que muestra los valores utilizados para producir una película de 25,4 μm (1 mil) de los dos polímeros de prueba frente a un control.

La figura 5 es un cuadro comparativo de propiedades físicas para películas de 25,4 μm (1 mil) hechas a partir de los polímeros de prueba y comparadas con una resina Enable usando Exceed como control.

5 La figura 6 es un gráfico que muestra que los polímeros fabricados por los catalizadores de prueba tienen propiedades de termosellado similares a las del control Exceed.

La figura 7 es un cuadro comparativo de propiedades físicas para películas de 50,8 μm (2 mil) hechas a partir de los polímeros de prueba y comparadas con una resina Enable, usando Exceed como control.

10 La figura 8 es un gráfico que muestra que los polímeros fabricados por los catalizadores de prueba tienen propiedades de termosellado similares a las del control Exceed.

Descripción detallada

15 Se ha descubierto que los hafnocenos en puente que tienen un sustituyente 3-propilo son muy activos sobre soportes y parecen producir polietileno lineal de baja densidad con ramificación de cadena larga baja o indetectable. Además, la incorporación del comonómero (C6) es plana o favorece ligeramente una distribución de composición ortogonal amplia (BOCD). Estas propiedades proporcionan propiedades atractivas para las películas producidas con esta resina.

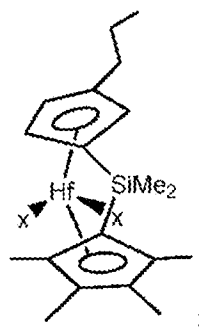
20 En pruebas de laboratorio, un hafnoceno ejemplar (Me₂Si(3-n-propil-η⁵-Cp)(η⁵-CpMe₄)HfMe₂) (catalizador A) se apoyó en SMAO y se hizo funcionar en un reactor discontinuo en fase gaseosa, produciendo polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) con una actividad de aproximadamente 8000 g/g. Las pruebas que utilizaron el gráfico de cromatografía de fraccionamiento cruzado (CFC) indicaron una distribución de comonómero sustancialmente plana.

25 Los datos de reología del polímero producido con el catalizador A se compararon con un polímero de control, Exceed® 1018 de ExxonMobil®, que es una resina LLDPE comercial. Los datos sobre las resinas a escala de laboratorio indicaron que el polímero no tiene LCB, lo que se ha demostrado que deteriora tanto la tenacidad (dardo) como las propiedades de desgarro en las películas sopladas.

30 Se esperaba que hafnocenos similares produjeran resinas similares. Para probar esto, se utilizó el catalizador A para producir una mayor cantidad de resina a escala de planta piloto. Además, también se usó otro catalizador, [(2-Me-3-n-Pr-η⁵-indenil)-SiMe₂-(η⁵-CpMe₄)]HfMe₂, en adelante “catalizador B”, para producir resina a la escala de la planta piloto. Como se analiza en los ejemplos siguientes, las resinas producidas por estos catalizadores se procesaron para obtener una película soplada. Las propiedades medidas indicaron que ambos catalizadores produjeron resinas con baja ramificación de cadena larga (LCB).

35 Se cree que una cantidad significativa de control sobre el LCB se puede lograr, por ejemplo, mediante el sustituyente n-alquilo. La manipulación de los otros ligandos y puentes permitiría el control del MW, la incorporación y la actividad más comunes. Esto puede lograrse mediante un catalizador que tenga la estructura:

40

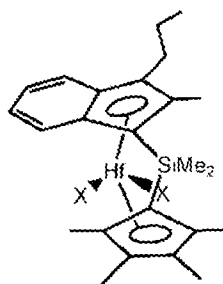


45

50

o la estructura

55



60

65

en donde cada X es independientemente un grupo saliente seleccionado de un halógeno, un hidrocarbilo lábil, un hidrocarbilo sustituido o un grupo heteroátomo.

- 5 Estos catalizadores se pueden usar en sistemas de catalizador único o en sistemas de cocatalizador que usan otros metalocenos o catalizadores, como se analiza a continuación.

Compuestos catalíticos

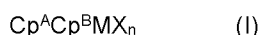
- 10 Compuestos catalíticos de metaloceno

Los compuestos catalíticos de metaloceno 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 grupos salientes unidos al menos un átomo de metal. Como se utiliza en la presente memoria, toda la referencia a la tabla periódica de los elementos y grupos de la misma 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 salvo que se indique lo contrario.

20 Los ligandos Cp son uno o más anillos o sistemas de anillos, al menos una parte del cual incluye sistemas unidos en π , tales como ligandos cicloalcadienilo y análogos heterocíclicos. Los anillos o sistemas de anillos incluyen típicamente átomos seleccionados del grupo que consiste en átomos de los grupos 13 a 16 y, en una realización a modo de ejemplo 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 a modo de ejemplo más particular, los ligandos Cp se seleccionan del grupo que consiste en ligandos de ciclopentadienilo sustituidos y no sustituidos y ligandos isolobales a ciclopentadienilo, ejemplos no limitativos de los cuales incluyen ciclopentadienilo, indenilo, fluorenilo y otras estructuras. Los ejemplos no limitativos adicionales de tales ligandos incluyen ciclopentadienilo, ciclopentafenantrenilo, indenilo, bencindenilo, fluorenilo, octahidrofluorenilo, ciclooctatetraenilo, ciclopentaciclododeceno, fenantrindenilo, 3,4-benzofluorenilo, 9-fenilfluorenilo, 8-H-ciclopent[a]acenaftilenilo, 7-H-dibenzofluorenilo, indeno[1,2-9]antreno, tiofenindenilo, tiofenofluorenilo, versiones hidrogenadas de los mismos (por ejemplo, 4,5,6,7-tetrahidroindenilo, o “H₄ Ind”), versiones sustituidas de los mismos (como se discute y describe con más detalle a continuación), y versiones heterocíclicas de los mismos.

35 El átomo de metal “M” del compuesto catalítico de metaloceno puede seleccionarse del grupo que consiste en átomos de los grupos 3 a 12 y átomos del grupo de los lantánidos en una realización a modo de ejemplo; y seleccionarse del grupo que consiste en átomos de los grupos 3 a 10 en una realización a modo de ejemplo más particular, y seleccionarse del grupo que consiste en Sc, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, y Ni en una realización a modo de ejemplo aún más particular; y seleccionarse del grupo que consiste en átomos de los grupos 4, 5 y 6 en una realización a modo de ejemplo aún más particular, y átomos de Ti, Zr, Hf en una realización a modo de ejemplo aún más particular y Hf en una realización a modo de ejemplo aún más particular. El estado de oxidación del átomo de metal “M” puede variar de 0 a +7 en una realización a modo de ejemplo; y en una realización a modo de ejemplo más particular, puede ser +1, +2, +3, +4, o +5; y en una realización a modo de ejemplo 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, salvo 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.

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



55 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^A y Cp^B 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^A y Cp^B se seleccionan independientemente del grupo que consiste en ciclopentadienilo, indenilo, tetrahidroindenilo, fluorenilo y derivados sustituidos de cada uno.

65 Independientemente, cada Cp^A y Cp^B de fórmula (I) puede estar no sustituido o sustituido con uno cualquiera o una combinación de grupos sustituyentes R. Ejemplos no limitativos de grupos sustituyentes R tal 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, alcoxicarbonilos, ariloxicarbonilos, carbamoilos, alquil- y dialquil-carbamoilos, aciloxilos, acilaminos, aroilaminos y combinaciones de los mismos. Los ejemplos no limitativos 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. Otros radicales posibles incluyen alquilos y arilos sustituidos tales como, por ejemplo, radicales fluorometilo, fluoroetilo, difluoroetilo, yodopropilo, bromohexilo, clorobencilo, radicales organometaloides sustituidos con hidrocarbilo, incluyendo trimetilsililo, trimetilgermilo, metildietilsililo y similares, y radicales organometaloides sustituidos con halocarbilo, 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 metoxilo, etoxilo, propoxilo, fenoxilo, metilsulfuro y etilsulfuro. Otros grupos sustituyentes R incluyen, pero no se limitan a, olefinas tales como sustituyentes olefinicamente insaturados que incluyen ligandos terminados en vinilo tales como, por ejemplo, 3-butenilo, 2-propenilo, 5-hexenilo, y similares. En una realización a modo de ejemplo, al menos dos grupos R (dos grupos R adyacentes en una realización a modo de ejemplo 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 o estructuras (II) a (Va-d) a continuación se selecciona independientemente del grupo que consiste en: cualquier grupo saliente, en una realización a modo de ejemplo; iones de halógeno, hidruros, alquilos C₁ a C₁₂, alquenos C₂ a C₁₂, arilos C₆ a C₁₂, alquilarilos C₇ a C₂₀, alcoilos C₁ a C₁₂, ariloxilos C₆ a C₁₆, alquilariloxilos C₇ a C₈, fluoroalquilos C₁ a C₁₂, fluoroarilos C₆ a C₁₂ e hidrocarburos que contienen heteroátomos C₁ a C₁₂ y sus derivados sustituidos, en una realización a modo de ejemplo más particular; hidruro, iones halógeno, alquilos C₁ a C₆, alquenos C₂ a C₆, alquilarilos C₇ a C₁₈, alcoilos C₁ a C₆, ariloxilos C₆ a C₁₄, alquilariloxilos C₇ a C₁₆, alquilcarboxilatos C₁ a C₆, carboxilatos de alquilo fluorados C₁ a C₆, arilcarboxilatos C₆ a C₁₂, alquilarilcarboxilatos C₇ a C₁₈, fluoroalquilos C₁ a C₆, fluoroalquenos C₂ a C₆ y fluoroalquilarilos C₇ a C₁₈ en una realización a modo de ejemplo aún más particular; hidruro, cloruro, fluoruro, metilo, fenilo, fenoxi, benzoxi, tosilo, fluorometilos y fluorofenilos, en una realización a modo de ejemplo aún más particular; alquilos C₁ a C₁₂, alquenos C₂ a C₁₂, arilos C₆ a C₁₂, alquilarilos C₇ a C₂₀, alquilos C₁ a C₁₂ sustituidos, arilos C₆ a C₁₂ sustituidos, alquilarilos C₇ a C₂₀ sustituidos y alquilos C₁ a C₁₂ que contienen heteroátomos, arilos C₁ a C₁₂ que contienen heteroátomos y alquilarilos C₁ a C₁₂ que contienen heteroátomos, en una realización a modo de ejemplo aún más particular; cloruro, fluoruro, alquilos C₁ a C₆, alquenos C₂ a C₆, alquilarilos C₇ a C₁₈, alquilos C₁ a C₆ halogenados, alquenos C₂ a C₆ halogenados, y alquilarilos C₇ a C₁₈ halogenados, en una realización a modo de ejemplo 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 a modo de ejemplo aún más particular; y fluoruro, en una realización a modo de ejemplo aún más particular.

Otros ejemplos no limitativos 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 (por ejemplo, -C₆F₅ (pentafluorofenilo)), carboxilatos de alquilo fluorados (por ejemplo, CF₃C(O)O⁻), hidruros, iones halógenos 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, metiloxilo, etiloxilo, propoxilo, fenoxilo, bis(N-metilnilida), dimetilamida, dimetilfosfuro y similares. En una realización a modo de ejemplo, 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 C₁ a C₁₀, y alquenos C₂ a C₁₂, carboxilatos, acetilacetatos y alcóxidos.

El compuesto catalítico de metalloceno incluye los de fórmula (I) donde Cp^A y Cp^B están unidos con puente 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 con puente". Los elementos Cp^A, Cp^B, M, X y n en la fórmula (II) son tal como se definieron 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 C₁ a C₁₂ 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 alquenos C₁ a C₆, alquenos C₁ a C₆ 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 como a Cp^B seleccionado del grupo que consiste en hidrocarbilos C₁ a C₂₀ divalentes e hidrocarbonilos C₁ a C₂₀ 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 un átomo de C; así como dimetilsililo, dietilsililo, dimetilgermilo y dietilgermilo.

El grupo puente (A) también puede ser cíclico, teniendo, por ejemplo, de 4 a 10 miembros de anillo; en una realización a modo de ejemplo 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 limitativos 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(s) del grupo que consiste en hidrocarbilo (por ejemplo, alquilo, tal como metilo) y halógeno (por ejemplo, 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 a modo de ejemplo 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 limitativos 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 con puente (por ejemplo, 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 a modo de ejemplo, 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.

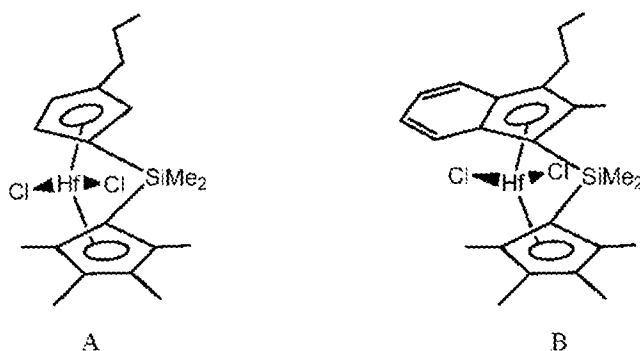
La cantidad del componente de metal de transición del uno o más compuestos catalizadores de metaloceno en el sistema de catalizadores puede oscilar entre un mínimo de aproximadamente el 0,2 % en peso, aproximadamente el 3 % en peso, aproximadamente el 0,5 % en peso, o aproximadamente el 0,7 % en peso hasta un máximo de aproximadamente el 1 % en peso, aproximadamente el 2 % en peso, aproximadamente el 2,5 % en peso, aproximadamente el 3 % en peso, aproximadamente el 3,5 % en peso, o aproximadamente el 4 % en peso, basado en el peso total del sistema de catalizadores.

Otros compuestos catalíticos de metaloceno que pueden usarse son catalizadores de geometría restringida soportados (sCGC) que incluyen (a) un complejo iónico, (b) un compuesto de metal de transición, (c) un compuesto organometálico y (d) un material de soporte. 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^oR^{C_{x-1}}X^a); q es un número entero, 0 o 1; el grupo (T-M^oR^{C_{x-1}}X^a) es un radical en donde T incluye O, S, NR o PR, cuyo átomo de O, S, N o P está unido a M^o, en donde R es un radical hidrocarbilo, un radical trihidrocarbilsililo, un radical trihidrocarbilsililo o hidrógeno; M^o es un metal o metaloide seleccionado de los Grupos

1-14 de la tabla periódica de los elementos, R^C 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^a es un grupo no interferente que tiene de 1 a 100 átomos distintos de hidrógeno que es hidrocarbilo sustituido con halógeno, hidrocarbilo sustituido con hidrocarbiamino, hidrocarbilo sustituido con hidrocarbioxilo, hidrocarbiamino, di(hidrocarbilo)amino, hidrocarbioxilo 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^o ; 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^o ; $x+y$ es igual a la valencia de M^o ; r es un número entero de 1 a 3; 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 $AlCl_3$, cobalto, hierro, paladio o cualquier combinación de los mismos.

El compuesto catalítico de metalloceno puede incluir cualquier catalizador o combinación de catalizadores analizada y descrita en la presente descripción. Por ejemplo, el compuesto catalizador de metalloceno puede incluir, pero no se limita a, $Me_2Si(3-n-propil-\eta^5-Cp)(\eta^5-CpMe_4)HfMe_2$ (catalizador A), $[(2-Me-3-n-propil-\eta^5-indenil)-SiMe_2-(\eta^5-CpMe_4)]HfMe_2$ (catalizador B), o cualquier otro compuesto catalizador mencionado en el presente documento. La fórmula estructural de estos catalizadores es:



Suspensión de catalizador

El sistema catalítico puede incluir un catalizador o componente catalizador en una suspensión, que puede tener un compuesto catalítico inicial, y un componente catalizador en solución añadido que se añade a la suspensión. Puede usarse cualquier número de combinaciones de componentes catalizadores en las realizaciones. Por ejemplo, la suspensión de componente catalizador puede incluir un activador y un soporte, o un activador soportado. Además, la suspensión puede incluir un compuesto catalizador además del activador y el soporte. Como se señaló, el compuesto catalítico en la suspensión puede estar soportado.

La suspensión puede incluir uno o más activadores y soportes, y uno o más compuestos catalizadores. Por ejemplo, la suspensión puede incluir dos o más activadores (tales como alumoxano y un alumoxano modificado) y un compuesto catalizador, o la suspensión puede incluir un activador soportado y más de un compuesto catalizador. En una realización, la suspensión incluye un soporte, un activador y un compuesto catalítico. En otra realización, la suspensión incluye un soporte, un activador y dos compuestos catalizadores diferentes, que pueden añadirse a la suspensión por separado o en combinación. La suspensión, que contiene sílice y alumoxano, se puede poner en contacto con un compuesto catalítico, dejar reaccionar y, después de eso, la suspensión se pone en contacto con otro compuesto catalítico, por ejemplo, en un sistema de acabado.

La razón molar de metal en el activador, tal como aluminio, o metaloide, tal como boro, respecto al metal en el compuesto catalítico en la suspensión puede ser de 1000:1 a 0,5:1, 300:1 a 1:1, o 150:1 a 1:1. La suspensión puede incluir un material de soporte que puede ser cualquier material portador particulado inerte conocido en la técnica, que incluye, pero no se limita a, sílice, sílice pirogénica, alúmina, arcilla, talco u otros materiales de soporte tales como se describen a continuación. En una realización, la suspensión contiene sílice y un activador, tal como metilaluminoxano ("MAO"), metilaluminoxano modificado ("MMAO"), según se analiza a continuación.

Pueden usarse uno o más diluyentes o portadores para facilitar la combinación de dos o más componentes cualesquiera del sistema catalítico en la suspensión o en la solución del catalizador de equilibrio. Por ejemplo, el compuesto catalizador de sitio único y el activador pueden combinarse juntos en presencia de tolueno u otra mezcla de hidrocarburos o hidrocarburos no reactivos para proporcionar la mezcla de catalizadores. Además de tolueno, otros

diluyentes adecuados pueden incluir, pero no se limitan a, etilbenceno, xileno, pentano, hexano, heptano, octano, otros hidrocarburos o cualquier combinación de los mismos. El soporte, ya sea seco o mezclado con tolueno, puede añadirse a continuación a la mezcla de catalizadores o la mezcla de catalizador/activador puede añadirse al soporte.

5 Soportes de catalizador

Tal como se utiliza en la presente descripción, los términos “soporte” y “portador” se usan indistintamente y se refieren a cualquier material de soporte, incluido un material de soporte poroso, tal como talco, óxidos inorgánicos y cloruros inorgánicos. El uno o más compuestos catalizadores de sitio único de la suspensión pueden estar soportados en los mismos o distintos soportes junto con el activador, o el activador puede usarse en forma no soportada, o puede depositarse en un soporte diferente de los compuestos catalizadores 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 catalizadores 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 cinc, magnesia 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 la presente descripción, 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, comercializados por SASOL[®]. Generalmente, los soportes de catalizadores que comprenden geles de sílice con activadores, tales como metilaluminóxanos (MAO), se usan en los sistemas de ajuste descritos, ya que estos soportes pueden funcionar mejor para el soporte conjunto de catalizadores portados en disolución. Los soportes adecuados también se pueden seleccionar de los materiales Cab-o-sil[®] disponibles de Cabot Corporation y los materiales de sílice disponibles de la división Grace de 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.

35 Activadores del catalizador

Tal como se utiliza en la presente descripción, el término “activador” puede referirse a cualquier compuesto o combinación de compuestos, soportados o no soportados, que puede activar un compuesto o componente catalizador de sitio único, tal como mediante la creación de una especie catiónica del componente catalizador. 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 la presente descripción) del centro de metal del compuesto o componente catalizador de sitio único. El activador también puede denominarse “cocatalizador”.

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, los activadores ilustrativos pueden incluir, pero no se limita 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-(CF₃)₂fenil)borato de dimetilnilinio, tetrakis(3,5-(CF₃)₂fenil)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 dimetilnilinio, tetrakis(perfluoronaftil)aluminato de trifenilcarbenio, un tris(perfluorofenil)boro, un tris(perfluoronaftil)boro, tris(perfluorofenil)aluminio, un tris(perfluoronaftil)aluminio o cualquier combinación de los mismos.

Se reconoce que estos activadores pueden unirse directamente a la superficie de soporte o 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 limitativos 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, alcóxidos silanos, aminosilanos, boranos.

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”), metilaluminoxano modificado (“MMAO”), etilaluminoxano, isobutilaluminoxano, o una combinación de los mismos. Los aluminoxanos 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 aluminoxano y aluminoxanos modificados.

En una o más realizaciones, puede usarse un MAO visualmente transparente. Por ejemplo, un aluminoxano turbio o gelificado puede filtrarse para producir un aluminoxano transparente o el aluminoxano transparente puede decantarse de una solución de aluminoxano turbia. En otra realización, puede usarse un aluminoxano turbio y/o gelificado. Otro aluminoxano puede incluir un aluminoxano de metilo modificado (“MMAO”) de tipo 3A (comercializado por Akzo Chemicals, Inc. con el nombre comercial Modified Methylaluminoxane type 3A, analizado y descrito en la patente US-5.041.584). Una fuente adecuada de MAO puede ser una solución que tenga de aproximadamente un 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.

Como se ha señalado anteriormente, uno o más compuestos de organo-aluminio tales como uno o más compuestos de alquilaluminio pueden usarse junto con los aluminoxanos. 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.

Agentes de continuidad aditiva/control estático

En los procesos de producción de polietileno en fase gaseosa, como se describe en la presente descripción, puede ser deseable usar adicionalmente uno o más agentes de control estático para ayudar a regular los niveles estáticos en el reactor. Tal como se utiliza en la presente descripción, 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.

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 (por ejemplo, una sal metálica de carboxilato con cualquier miembro de la familia que pertenece a la familia de productos KEMAMINE® (comercializado por Crompton Corporation) o ATMER® (comercializado por ICI Americas Inc.).

Otros aditivos de continuidad útiles que incluyen aditivos de etilenimina útiles en las realizaciones descritas en la presente descripción 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 poliméricas 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 $-\text{[CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH]}-$ pueden 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, por ejemplo, IRGASTAT AS-990, comercializado por Huntsman (anteriormente Ciba Specialty Chemicals). La mezcla de diestearato de aluminio y compuesto de tipo amina etoxilado puede suspenderse en aceite mineral por ejemplo, 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 el 5 % en peso a

aproximadamente el 50 % en peso o de aproximadamente el 10 % en peso a aproximadamente el 40 % en peso, o de aproximadamente el 15 % en peso a aproximadamente el 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.

Controlar las propiedades del producto

Las propiedades del polímero de producto pueden controlarse ajustando la programación, la temperatura, las concentraciones y la secuencia del mezclado de la disolución, la suspensión y cualquier material opcional añadido (agentes de nucleación, compuestos catalizadores, activadores, etc.) descritos anteriormente. La MWD, la distribución de la composición, el índice de fusión, la cantidad relativa de polímero producido por cada catalizador y otras propiedades del polímero producido también se pueden cambiar modificando los parámetros del proceso. Se puede ajustar cualquier número de parámetros del proceso, incluida la modificación de la concentración de hidrógeno en el sistema de polimerización, el cambio de la cantidad de un catalizador en el sistema de polimerización, el cambio de la cantidad de un segundo catalizador en el sistema de polimerización. Otros parámetros del proceso que pueden ajustarse incluyen cambiar la relación relativa del catalizador en el procedimiento de polimerización y opcionalmente ajustar sus caudales de alimentación individuales para mantener un nivel de producción de resina estacionaria o constante. Las concentraciones de reactivos en el reactor pueden ajustarse cambiando la cantidad de líquido o gas que se extrae o purga del procedimiento, cambiando la cantidad y/o composición de un líquido recuperado y/o un gas recuperado devuelto al procedimiento de polimerización, en donde el líquido recuperado o el gas recuperado pueden recuperarse del polímero descargado del procedimiento de polimerización. Otros parámetros de concentración que pueden ajustarse incluyen cambiar la temperatura de polimerización, cambiar la presión parcial de etileno en el proceso de polimerización, cambiar la razón de etileno a comonomero en el proceso de polimerización, cambiar la razón de activador a metal de transición en la secuencia de activación. Los parámetros dependientes del tiempo pueden ajustarse, tales como cambiar los caudales de alimentación relativos de la suspensión o disolución, cambiar el tiempo de mezclado, la temperatura y/o el grado de mezclado de la suspensión y la disolución en línea, añadir diferentes tipos de compuestos activadores al procedimiento de polimerización, y añadir oxígeno o fluorobenceno u otro veneno del catalizador al procedimiento de polimerización. Cualquier combinación de estos ajustes puede usarse para controlar las propiedades del producto polimérico final.

En una realización, la distribución de la composición del producto polimérico se mide a intervalos regulares y uno de los parámetros del proceso anteriores, tales como la temperatura, el caudal de alimentación del compuesto catalítico, la relación de comonomero a monómero, la presión parcial del monómero y o la concentración de hidrógeno, se altera para llevar la composición al nivel deseado, si es necesario. La distribución de la composición puede realizarse mediante fraccionamiento por elución con aumento de temperatura (TREF), o técnicas similares. El TREF mide la composición en función de la temperatura de elución.

Procedimientos de polimerización

El sistema de catalizadores puede usarse para polimerizar una o más olefinas para proporcionar uno o más productos poliméricos a partir de las mismas. 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.

Los términos “polietileno” y “copolímero de polietileno” se refieren a un polímero que tiene al menos el 50 % en peso de unidades derivadas de etileno. En diversas realizaciones, el polietileno puede tener al menos el 70 % en peso de unidades derivadas de etileno, al menos el 80 % en peso de unidades derivadas de etileno, al menos el 90 % en peso de unidades derivadas de etileno, al menos el 95 % en peso de unidades derivadas de etileno, o al menos el 100 % en peso de unidades derivadas de etileno. El polietileno puede, por lo tanto, ser un homopolímero o un copolímero, incluido un terpolímero, que tiene una o más unidades monoméricas diferentes. Tal como se describe en la presente descripción, un polietileno puede incluir, por ejemplo, al menos una o más de otras olefinas o comonomeros. Los comonomeros 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 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. Además, se pueden añadir pequeñas cantidades de monómeros de dieno, tales como 1,7-octadieno a la polimerización para ajustar las propiedades del polímero.

La temperatura del reactor de un lecho fluido en un proceso de polimerización de fase gaseosa 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 del MCN u otros cocatalizadores, tal como se describe en la presente descripción.

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) 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 razón molar en relación con el monómero polimerizable total, por ejemplo, etileno, o una mezcla de etileno y 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 de menos de aproximadamente 10, menos de aproximadamente 5, menos de aproximadamente 3, y menos de 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 la presente descripción. Expresado de 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, de aproximadamente 0,005:1 a aproximadamente 1,5:1, o de 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 de aproximadamente 29 000 kg/h (65 000 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 desde aproximadamente 101 kPa (1 atmósfera) hasta aproximadamente 5.070 kPa (50 atmósferas) o mayor, y temperaturas en el intervalo de desde aproximadamente 0 °C hasta aproximadamente 120 °C, y más particularmente desde aproximadamente 30 °C hasta aproximadamente 100 °C. En una polimerización en suspensión, puede formarse una suspensión de polímero particulado sólido en un medio diluyente de polimerización líquido al que puede añadirse etileno, comonómeros e hidrógeno junto con el catalizador. 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 polietileno producto puede tener una relación de índice de fusión (MIR o I_{21}/I_2) que varía desde aproximadamente 5 hasta aproximadamente 300, o desde aproximadamente 10 hasta menos de aproximadamente 150, o, en muchas realizaciones, desde aproximadamente 15 hasta aproximadamente 50. El índice de flujo (FI, HLMI o I_{21}) puede medirse según la norma ASTM D1238 (190 °C, 21,6 kg). El índice de fusión (MI, I_2) puede medirse según la norma ASTM D1238 (a 190 °C, 2,16 kg de peso).

La densidad puede determinarse según la norma ASTM D-792. La densidad se expresa como gramos por centímetro cúbico (g/cm^3) a menos que se indique lo contrario. El polietileno puede tener una densidad que varía entre un mínimo de aproximadamente 0,89 g/cm^3 , aproximadamente 0,90 g/cm^3 , o aproximadamente 0,91 g/cm^3 y un máximo de aproximadamente 0,95 g/cm^3 , aproximadamente 0,96 g/cm^3 o aproximadamente 0,97 g/cm^3 . El polietileno puede tener una densidad aparente, medida según ASTM D1895 método B, de aproximadamente 0,25 g/cm^3 a aproximadamente 0,5 g/cm^3 . Por ejemplo, la densidad aparente del polietileno puede variar desde un mínimo de aproximadamente 0,30 g/cm^3 , aproximadamente 0,32 g/cm^3 , o aproximadamente 0,33 g/cm^3 hasta un máximo de aproximadamente 0,40 g/cm^3 , aproximadamente 0,44 g/cm^3 , o aproximadamente 0,48 g/cm^3 .

El polietileno puede ser adecuado para artículos tales como películas, fibras, materiales textiles no tejidos y/o tejidos, 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

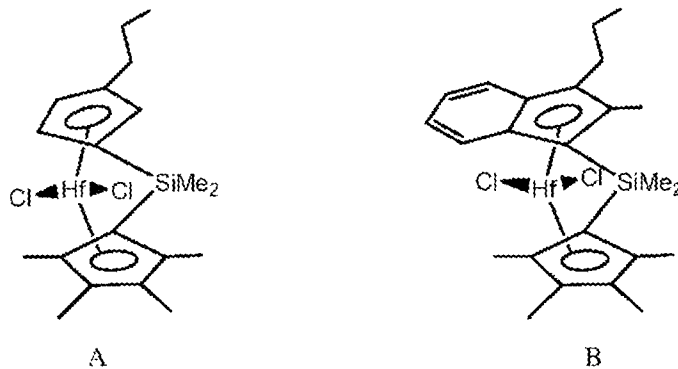
Para proporcionar una mejor comprensión de la discusión anterior, se proporcionan los siguientes ejemplos no limitativos. Todas las partes, proporciones y porcentajes son en peso, salvo que se indique lo contrario.

Como se describe en la presente descripción, un comonomero, tal como una alfa-olefina C₄-C₈ se añade a una reacción, junto con un monómero de etileno, para crear ramificaciones de cadena corta (SCB) en copolímeros de polietileno. Sin pretender imponer ninguna teoría, las SCB pueden hacer que una cadena larga de PE se libere de un cristalito y se incorpore parcialmente en otros cristalitos. Por consiguiente, los polímeros que tienen SCB en cadenas más largas pueden presentar mayor tenacidad.

Por el contrario, las ramificaciones de cadena larga (LCB) son puntos en los que dos cadenas de polímero pueden dividirse a partir de cadenas de polímero individuales. Tal como se indica en el presente documento, las LCB pueden mejorar la tenacidad, pero hacen que el polímero sea más vulnerable a la orientación, lo que provoca una menor resistencia al desgarre en la dirección de la extrusión.

Control de la ramificación de cadena larga de catalizadores de hafnoceno

Se probaron dos catalizadores para la determinación de la ramificación de cadenas largas a partir de sistemas puenteados. Los catalizadores tienen las estructuras que se muestran a continuación. El peso molecular del catalizador A es 534 g/mol, mientras que el peso molecular del catalizador B es 598 g/mol.



Como se describió anteriormente, el análisis preliminar a escala de laboratorio de una resina producida en un reactor discontinuo en fase gaseosa a partir del catalizador A no indicó niveles detectables de ramificación de cadena larga (LCB) mediante resistencia a la fusión (MS), cromatografía de permeación en gel (GPC) y reología de cizallamiento. Para probar más a fondo si estos tipos de catalizadores proporcionaban control sobre LCB, el catalizador de hafnoceno inicial, A, y un catalizador de hafnoceno relacionado, B, se ampliaron y se ejecutaron en un reactor de planta piloto de 13,5 pulgadas, como se describe en la sección experimental a continuación. La tabla 1 proporciona la configuración del reactor y los resultados de las pruebas para las resinas producidas en la planta piloto. Los polímeros elaborados a partir de los catalizadores A y B se estabilizaron con un paquete de aditivos comerciales y se extruyeron usando una extrusora a escala de laboratorio de 57 mm antes de la extrusión de la película.

Para las pruebas, se soplaron películas a partir de las resinas producidas en una línea de película soplada de tornillo de 6,4 cm (2,5 pulgadas) de diámetro de Gloucester Engineering (GEC) de Gloucester, MA. Los ajustes de la máquina para el proceso de soplado de película de 25,4 μm (1 mil) se muestran en la tabla 2. La película se produjo con dos espesores, 25,4 μm (1 mil) y 50,8 μm (2 mil). El control extruido espalda con espalda con los polímeros de prueba fue Exceed 1018, un LLDPE de calidad comercial producido por un catalizador de metalloceno que produce muy poca ramificación de cadena larga. Los parámetros utilizados para soplar una película de 25,4 μm (1 mil) se muestran en la tabla 2. En estudios adicionales, se añadieron como segundo control las propiedades de una ejecución anterior de extrusión de película de una resina comercial, Enable 2010. Enable 2010 se produjo en condiciones similares a las

otras resinas, excepto que la tasa de producción fue de 3,6 kg/h (8 lbs/h)* pulgadas de matriz en lugar de 4,5 kg/h (10 lbs/h)* pulgadas de matriz utilizada para las resinas actuales. Enable 2010 también es un LLDPE producido por un catalizador de metaloceno. Sin embargo, Enable 2010 tiene una ramificación de cadena larga significativamente mayor.

5 La figura 1 es un gráfico 100 de la viscosidad de corte para los polímeros producidos por los catalizadores de prueba frente a los polímeros de control. El eje x 102 es la frecuencia en radianes/segundo, mientras que el eje y 104 es la viscosidad (η) en poise (1 poise = 100 milipascal segundo). Como se muestra en el gráfico 100, Exceed 1018 108 tiene la curva más plana, mientras que Enable 2010 106 tiene una caída casi uniforme comenzando en un valor más alto para η a baja frecuencia. La curva de Enable 2010 se considera una indicación de LCB, por ejemplo, lecturas de viscosidad más altas a frecuencias más bajas. Los polímeros elaborados a partir de los catalizadores de prueba, el catalizador B 110 y el catalizador A 112, se sitúan entre los controles, pero tienen propiedades más cercanas al comportamiento del Exceed 1018, lo que indica una baja ramificación de cadena larga.

15 La figura 2 es un gráfico 200 de la viscosidad de alargamiento para los polímeros producidos por los catalizadores de prueba frente a los polímeros de control. El eje x 202 es el tiempo de alargamiento en segundos, mientras que el eje y 204 es la viscosidad de alargamiento en pascuales por segundo. Esta medición resalta el endurecimiento por deformación, lo que puede ser una indicación de ramificación de cadena larga. Enable 2010 206 tiene los valores más altos, lo que indica la ramificación de cadena larga más alta. Por el contrario, Exceed 1018 tiene los valores más bajos y se mantiene relativamente estable durante todo el período de tiempo, lo que indica una ramificación mínima de la cadena larga. Los polímeros de prueba aterrizan entre los controles, con el polímero formado a partir del catalizador B 210 más cerca de la curva Enable 2010 206 y el polímero formado a partir del catalizador A 212 más cerca de la curva Exceed 1018 208.

25 La figura 3 es un gráfico 300 de resistencia en estado fundido para polímeros producidos por los catalizadores de prueba versus los polímeros de control. El eje x 302 es la velocidad en milímetros por segundo, mientras que el eje y 304 es la resistencia de la masa fundida en vigor en centiNewtons. Estos gráficos también indican diferencias debidas al endurecimiento por deformación, tales como el punto de ruptura que se indica mediante la terminación de los valores medidos a lo largo del eje x 302. Como se muestra en el gráfico 300, Enable 2010 306 termina primero con un valor de MS relativamente alto, que es consistente con el nivel de ramificación de cadena larga en el polímero. De manera similar, Exceed 1018 termina más lejos con un valor de MS relativamente bajo, lo que indica una ramificación de cadena larga baja o nula. Los polímeros de prueba se ubicaron entre estos valores, con el polímero elaborado a partir del catalizador B 310 cercano a Enable 2010 306 y el polímero elaborado a partir del catalizador A 312 cercano a Exceed 1018 308. Las propiedades físicas obtenidas de las pruebas de películas también indican la presencia o ausencia de ramificaciones de cadenas largas. Además, los resultados de la prueba pueden mostrar los beneficios obtenidos al controlar la ramificación de la cadena larga. Como se señaló, los resultados de las pruebas para las películas se muestran en las tablas 3 (películas de 25,4 μm (1 mil)) y 5 (películas de 50,8 μm (2 mil)). Los resultados comparativos, calculados como un diferencial porcentual de Exceed 1018, se muestran en las tablas 4 y 6. Como resultado del cálculo, los valores para Exceed 1018 en los gráficos mostrados en las figuras 4, 5 y 7 proporcionan una línea de base en cero.

La figura 4 es un gráfico comparativo 400 que muestra los valores utilizados para producir una película de 25,4 μm (1 mil) de los dos polímeros de prueba frente a un control. La salida puede ser controlada por un operador, por ejemplo, a aproximadamente 86 kg/h (189 lbs/h), permitiendo una comparación de los otros valores, tales como salida específica, salida de energía específica, carga del motor y similares. La comparación puede reflejar la ramificación de cadena larga algo mayor en los polímeros de prueba frente al control Exceed, aunque el peso molecular y la distribución del peso molecular también pueden desempeñar un papel.

50 La figura 5 es un cuadro comparativo 500 de propiedades físicas para películas de 25,4 (1 mil) hechas a partir de los polímeros de prueba y comparadas con una resina Enable usando Exceed como control. Como control, los valores de Exceed también están en cero en este gráfico 500. Las diferencias en el rendimiento causadas por la ramificación de cadenas largas son más evidentes en la anisotropía de los valores de desgarro. La ramificación de cadenas largas contribuye a la alineación de las cadenas de polímero en la dirección del flujo o de la máquina, aumentando la resistencia al desgarro en la dirección transversal (TD) y disminuyendo la resistencia al desgarro en la dirección de la máquina (MD). Esto se demuestra por la anisotropía sustancial de la resina Enable frente al control Exceed. El polímero formado por el catalizador de prueba A dio valores mucho más cercanos a Exceed, mientras que el polímero formado por el catalizador B dio valores mucho más cercanos a los de Enable. Como los polímeros formados a partir de los catalizadores A y B tienen MI y MIR comparables, se cree que la anisotropía se origina a partir de la diferencia en LCB. De manera similar, la resistencia al impacto de dardo de los polímeros de prueba se sitúa entre los valores de las resinas Exceed y Enable, siendo el polímero formado a partir del catalizador B más cercano a la resina Enable, lo que indica que su grado de LCB es mayor que el del polímero procedente del catalizador A.

65 La figura 6 es un gráfico que muestra que los polímeros fabricados por los catalizadores de prueba tienen propiedades de termosellado similares a las del control Exceed. En este caso, las propiedades de termosellado están dominadas por la densidad. El polímero formado a partir del catalizador A tiene la densidad más baja.

La figura 7 es un cuadro comparativo 700 de propiedades físicas para películas de 50,8 μm (2 mil) hechas a partir de los polímeros de prueba y comparadas con una resina Enable, usando Exceed como control. Como control, los valores de Exceed también están en cero en este gráfico 700. En cuanto a las películas de 25,4 μm (1 mil), las diferencias en el rendimiento causadas por la ramificación de cadenas largas son más evidentes en la anisotropía en los valores de desgarro. En este ejemplo, el polímero formado por el catalizador de prueba A nuevamente dio valores cercanos a Exceed. En películas de 50,8 μm (2 mil), la anisotropía en el polímero fue menos significativa, los valores de resistencia al desgarro obtenidos del polímero formado por el catalizador B fueron aún más cercanos a los del control Enable. Nuevamente, la resistencia al impacto de dardo de los polímeros de prueba se ubica entre los valores Exceed y Enable, siendo el polímero formado a partir del catalizador B más cercano a la resina Enable, lo que indica que su grado de LCB puede ser mayor que el del polímero obtenido del catalizador A. La figura 8 es un gráfico 800 que muestra que los polímeros fabricados por los catalizadores de prueba tienen propiedades de termosellado similares a las del control Exceed. Puede observarse que tanto para las películas de 25,4 μm (1 mil) como para las de 50,8 μm (2 mil), el polímero elaborado a partir del catalizador A tenía una temperatura de termosellado más baja que la resina Exceed. Esto puede deberse a una menor densidad de los polímeros formados a partir del catalizador A.

Procedimientos generales para formar componentes de catalizador

Experimental

Todas las manipulaciones se realizaron en una caja de guantes purgada con N_2 o usando técnicas estándar de Schlenk. Todos los disolventes anhidros se adquirieron de Sigma-Aldrich y se desgasificaron y se secaron sobre perlas de Al_2O_3 calcinadas o tamices moleculares antes de su uso. Los disolventes deuterados se adquirieron en Cambridge Isotope Laboratories y se desgasificaron y se secaron sobre perlas de alúmina o tamices moleculares antes de su uso. Los reactivos utilizados se adquirieron de Sigma-Aldrich. Las mediciones de ^1H RMN se registraron en un espectrómetro Bruker de 250Mz, 400 MHz o 500 MHz.

Preparaciones de catalizador

Síntesis de $\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-propil-}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)(\eta^5\text{-Me}_4\text{C}_5)\text{HfCl}_2$ (catalizador A)

Se disolvió $\text{Me}_2\text{ClSi-Me}_4\text{C}_5\text{H}$ (13,6 g) en THF (200 ml) y se hizo reaccionar con $\text{LiC}_5\text{H}_4\text{-C}_3\text{H}_7$ (7,3 g) a temperatura ambiente durante 15 horas. Los compuestos volátiles se eliminaron al vacío y la mezcla de reacción bruta se extrajo con hexano (2 x 50 ml). Los extractos se filtraron y se redujeron a vacío (19,3 g). Todo se disolvió en Et_2O (200 ml) y se hizo reaccionar con nBuLi (10,2 g 10 M). La reacción se agitó durante 15 horas y se filtró para recoger el producto. El sólido blanco se lavó con hexano (60 ml) y tolueno (1 x 80 ml, 1 x 30 ml) y se secó a vacío (18,2 g). El ligando diluido se disolvió en Et_2O (200 ml) y se hizo reaccionar con HfCl_4 (12,5 g). La reacción se agitó durante 2 horas y se filtró a través de una frita de PE. El residuo se extrajo con Et_2O (2 x 40 ml) y CH_2Cl_2 (40 ml) y Et_2O (100 ml). Todos los filtrados se combinaron, se redujeron de volumen y se enfriaron hasta -30°C . El producto se recogió después de 3 días en forma de un sólido amarillo claro (7,8 g). Se recogió una segunda cosecha (1,1 g).

^1H RMN (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 6,54 (m), 5,58 (m), 5,24 (m), 2,65 (m), 2,05 (s), 2,01 (s), 1,98 (s), 1,92 (s), 1,55 (m), 0,91 (t), 0,81(s), 0,78(s).

Síntesis del catalizador A soportado

Se mezclaron entre sí metilalumoxano, MAO (Albemarle, 1253 g de 10 % en peso en tolueno) y tolueno (358 g) a temperatura ambiente. A la mezcla de MAO se le añadió una solución de catalizador A (11,5 g) en 100 ml de tolueno y la mezcla bruta se agitó durante 30 minutos. Se añadieron 343 g de sílice (ES757, Ineos, deshidratada a 875°C) a la mezcla de reacción y se agitó durante 1 hora a temperatura ambiente. Los volátiles se eliminaron a 75°C al vacío hasta que se obtuvo un sólido que fluía libremente (439 g).

Síntesis de $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me,3-propil-}\eta^5\text{-C}_9\text{H}_4)(\eta^5\text{-Me}_4\text{C}_5)\text{HfCl}_2$ (catalizador B)

Se disolvió 2-Me C_9H_7 (15 g) en Et_2O (240 ml) y se hizo reaccionar con nBuLi (9 g 10 M). Después de agitar durante 1 hora, los volátiles se eliminaron a vacío y el sólido blanco restante se suspendió en hexano (240 ml), se recogió sobre una frita y se secó. El sólido se añadió lentamente a $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$ (115 g) disuelto en Et_2O (300 ml) y se dejó que la reacción proseguiera durante 15 horas. Se eliminaron los volátiles y el residuo se extrajo con hexano (2 x 80 ml). Se añadió Et_2O (100 ml) a los extractos y se añadió lentamente nBuLi (9 g 10 M). Después de 2 horas, se aisló el intermedio bruto, 2-Me,3-Propil $\text{C}_9\text{H}_4\text{Li}$ (12,8 g) y se lavó con hexano (2 x 50 ml). Se disolvió $\text{Me}_2\text{ClSi-Me}_4\text{C}_5\text{H}$ (15,4 g) en THF (200 ml) y se hizo reaccionar con 12,8 g de 2-Me,3-propil $\text{C}_9\text{H}_4\text{Li}$ durante 1 hora. Se eliminaron los compuestos volátiles y el $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me,3-propilC}_9\text{H}_5)(\text{Me}_4\text{C}_5\text{H})$ bruto se filtró sobre 50 g de gel de sílice (malla 200-400) usando 120 ml de hexano como eluyente. Se eliminaron los compuestos volátiles y el residuo se disolvió en Et_2O (100 ml) y se hizo reaccionar con nBuLi (16 g 10 M) durante 40 h. Se eliminaron los compuestos volátiles y el $[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me,3-propilC}_9\text{H}_4)(\text{Me}_4\text{C}_5)]\text{[Li}_2]$ bruto se lavó con hexano, se suspendió en Et_2O (150 ml) y se hizo reaccionar con HfCl_4 (17,5 g). Después de 2 horas, el producto bruto se recogió mediante filtración y se extrajo con Et_2O (3 x 40 ml) y CH_2Cl_2 (2

ES 2 985 613 T3

x 30 ml). Los filtrados combinados se redujeron a 40 ml y se enfriaron hasta -30°C. Se recogieron una primera cosecha (7,2 g) y una segunda cosecha (7,9 g).

5 ^1H RMN (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 7,64 (m), 6,45 (m), 7,26 (m), 6,88 (m), 2,78 (m), 2,15 (s), 2,06 (s), 1,99 (s), 1,96 (s), 1,81 (s), 2,52 (m), 1,20 (s), 1,08 (s), 0,92 (t).

Síntesis del catalizador B soportado

10 Se mezclaron entre sí metilalumoxano, MAO (Albemarle, 1436 g de 10 % en peso en tolueno) y tolueno (442 g) a temperatura ambiente. A la mezcla de MAO se le añadió una solución de catalizador B (14,8 g) en 100 ml de tolueno y la mezcla bruta se agitó durante 30 minutos. Se añadieron 392 g de sílice (ES757, Ineos, deshidratada a 875 °C) a la mezcla de reacción y se agitó durante 1 hora a temperatura ambiente. Los compuestos volátiles se eliminaron a 75 °C al vacío hasta que se obtuvo un sólido que fluía libremente (516 g).

15 Descripción del reactor de fase gaseosa de 13,25 pulgadas de diámetro

20 Las polimerizaciones se llevaron a cabo en un reactor continuo de lecho fluidizado en fase gaseosa que tenía una sección recta de 33,6 cm (13,25 pulgadas) de diámetro con una longitud de aproximadamente 1,94 m (6,35 pies) y una sección expandida de 3,83 m (12,58 pies) de longitud y 0,74 m (2,43 pies) de diámetro en la mayor anchura. El lecho fluidizado se compone de gránulos de polímero. Las corrientes de alimentación gaseosas de etileno e hidrógeno junto con 1-hexeno líquido se mezclaron juntas en una disposición de mezcla en T y se introdujeron debajo del lecho del reactor en la línea de gas de reciclado. Los caudales individuales de etileno, hidrógeno y 1-hexeno se controlaron para mantener objetivos de composición fijos. La concentración de etileno se controló para mantener una presión parcial de etileno constante. El hidrógeno y el 1-hexeno se controlaron para mantener una razón molar constante de hidrógeno a etileno y una razón molar constante de 1-hexeno a etileno en el gas recirculante. Las concentraciones de todos los gases se midieron mediante un cromatógrafo de gases en línea para asegurar una composición relativamente constante en la corriente de gas de reciclado. El hidrógeno se controló para mantener constante la relación molar de hidrógeno a etileno.

30 El lecho de reacción de partículas de polímero en crecimiento se mantuvo en un estado fluidizado mediante el flujo continuo de la alimentación de reposición y el gas de reciclado a través de la zona de reacción. Se usó una velocidad superficial del gas de 0,6-0,9 metros/s para conseguir esto. El lecho fluidizado se mantuvo a una altura constante retirando una porción del lecho a una velocidad igual a la velocidad de formación del producto en partículas. La tasa de producción de polímero estuvo en el intervalo de 15-25 kg/hora. El producto se retiró de forma semicontinua mediante una serie de válvulas en una cámara de volumen fijo. Este producto se purgó para eliminar los hidrocarburos arrastrados y se trató con una pequeña corriente de nitrógeno humidificado para desactivar cualquier cantidad traza de catalizador residual.

40 El catalizador se alimentó como un sólido seco. La velocidad de alimentación del catalizador se ajustó para la velocidad general de producción de polímero, al tiempo que se manipuló la temperatura de reacción y las composiciones de los gases en el reactor. El reactor se hizo funcionar a una presión total de aproximadamente 2413 kPa (350 psig) manométricos. Para mantener una temperatura de lecho fluidizado constante en el reactor, la temperatura del gas de reciclado se ajustó continuamente hacia arriba o hacia abajo haciendo pasar el gas de recirculación a través de los tubos de un intercambiador de calor de carcasa y tubos con agua de enfriamiento en el lado de la carcasa para acomodar cualquier cambio en la tasa de generación de calor debido a la polimerización.

50 Una mezcla en suspensión de agentes antiestáticos en aceite mineral desgasificado y seco (estearato de aluminio 1:1: N-nonildietanolamina a una concentración del 20 % en peso) se alimentó al reactor usando una mezcla de isopentano y nitrógeno a una velocidad tal que se alcanzara una concentración de entre 38 y 123 ppm en peso de agentes antiestáticos en el lecho fluidizado. Opcionalmente, se empleó isopentano y/o nitrógeno para ayudar a transportar y dispersar la mezcla de lodo antiestático en el lecho fluidizado del reactor a través de un tubo de inyección de 0,32 cm (1/8 de pulgada) a 0,48 cm (3/16 de pulgada) de diámetro exterior que se extiende unos pocos centímetros (pulgadas) en el lecho desde la pared lateral del reactor.

55 Procedimientos de pruebas físicas

60 Los datos de viscosidad de corte se obtuvieron usando un reómetro de corte dinámico. La temperatura utilizada fue 190 °C. El periodo de precalentamiento de la muestra fue de 5 minutos. Todas las muestras fueron estabilizadas y extruidas antes de las pruebas.

Los datos de viscosidad de alargamiento se recogieron a 150 °C. Se utilizaron múltiples tasas para caracterizar los polímeros. En esta aplicación se presentaron los datos obtenidos de 1 S^{-1} . Todas las muestras fueron estabilizadas y extruidas antes de las pruebas.

65 Los datos de resistencia a la fusión se recogieron a 190 grados °C. La aceleración fue de 2,4 mm/s² y la velocidad del pistón fue de 0,265 mm/s. Todas las muestras fueron estabilizadas y extruidas antes de las pruebas.

La resistencia a la tracción y el módulo se realizaron en las muestras conforme a la norma ASTM D882. La resistencia a la tracción y el módulo secante al 1 % se realizaron por separado debido a la diferencia de tasas. Todas las muestras se acondicionaron siguiendo la norma ASTM D618 antes de realizar la prueba

5 Las pruebas de desgarro de Elmendorf se realizaron conforme a la norma ASTM D1922. Todas las muestras se acondicionaron siguiendo la norma ASTM D618 antes de realizar la prueba.

10 Se realizó gota de dardo siguiendo el método A de la norma ASTM D 1709. Se utilizó una cabeza de dardo fenólico. Todas las muestras se acondicionaron siguiendo la norma ASTM D 618 antes de realizar la prueba.

La turbidez se realizó siguiendo la norma ASTM D1003. Todas las muestras se acondicionaron siguiendo la norma ASTM D 618 antes de realizar la prueba.

15 El brillo se realizó siguiendo la norma ASTM D2457. Todas las muestras se acondicionaron siguiendo la norma ASTM D618 antes de realizar la prueba.

Cromatografía de fraccionamiento cruzado (CFC)

20 La cromatografía de fraccionamiento cruzado (CFC) se realizó en un instrumento CFC-2 de Polymer Char, Valencia, España. El instrumento se hizo funcionar y el posterior procesamiento de datos, por ejemplo, parámetros de suavizado, referencias de ajuste y definición de límites de integración, se realizaron según la manera descrita en el Manual del Usuario de CFC provisto con el instrumento o de una manera comúnmente usada en la técnica. El instrumento estaba equipado con una columna TREF (acero inoxidable; d.e., 0,38 cm (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 μ 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.

30 La muestra que iba a analizarse se disolvió en orto-diclorobenceno, a una concentración de aproximadamente 5 mg/ml, agitando a 150 °C durante 75 min. Luego se cargó un volumen de 0,5 ml de la solución que contenía 2,5 mg de polímero en el centro de la columna de TREF y se redujo la temperatura de la columna y se estabilizó a \approx 120 °C durante 30 min. Luego se enfrió la columna lentamente (0,2 °C/min) hasta 30 °C (para series ambientales) o -15 °C (para series criogénicas) 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 utilizando disolvente de ortodichlorobenceno a 1 ml/min, una temperatura de columna de 140 °C y en el modo "inyecciones GPC solapadas". A continuación, las fracciones posteriores de temperatura más alta se analizaron aumentando la temperatura de columna de TREF a los puntos de ajuste de fracciones 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").

45 El método de calibración universal se usó para determinar la masa molecular de polímeros de elución. Se usaron trece patrones de poliestireno de distribución de peso molecular estrecha (obtenidos de la empresa Polymer Labs, R.U.) 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" de 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 $\alpha = 0,693$. Las fracciones que tenían una recuperación de % en peso (tal como se informa por el software del instrumento) de menos del 0,5 % no se procesaron para los cálculos de promedios de peso molecular (M_n , M_w , etc.) de las fracciones individuales o de agregados de fracciones.

50 Tabla 1: Configuración del reactor y resultados de las pruebas del funcionamiento de la planta piloto

Cat	Parte BTO	LECHO DEL REACTOR TEM GRAD °C/ C	RAZÓN C6/C2 razón molar	H2 PPM	Actividad Al XRF	LAB EXT MI(I2)	MFR I21/12 Extruido	LAB EXT DENS
EXCEED 1018	5,28	85,0	0,02160	140,5		0,903	16,385	0,9172
EXCEED 1018	6,31	85,0	0,02106	144,6	7834	0,954	16,160	0,9178
EXCEED 1018	7,33	85,0	0,02100	146,8		0,951	16,212	0,9180
EXCEED 1018	8,36	85,0	0,02101	146,7	5353	0,945	15,670	0,9178
catalizador A	5,02	79,0	0,01439	368,0	6856	1,064	22,502	0,9162
catalizador A	5,94	79,0	0,01429	361,3		1,060	22,188	0,9166
catalizador A	7,02	79,0	0,01408	355,2	5735	1,045	21,606	0,9168

ES 2 985 613 T3

Cat	Parte BTO	LECHO DEL REACTOR TEM GRAD °C/ C	RAZÓN C6/C2 razón molar	H2 PPM	Actividad Al XRF	LAB EXT MI(I2)	MFR I21/12 Extruido	LAB EXT DENS	
5	catalizador A	7,94	79,0	0,01394	349,2		1,070	22,111	0,9169
	catalizador A	8,87	79,0	0,01362	337,1	5568	1,080	21,751	0,9184
	catalizador A	9,93	79,0	0,01360	337,0		1,138	21,984	0,9183
	catalizador A	10,85	79,0	0,01358	337,3	6973	1,148	22,030	0,9187
10	catalizador A	11,84	79,0	0,01359	318,8		1,037	21,943	0,9189
	catalizador B	18,64	79,0	0,01808	262,7	3569	0,970	17,296	0,9185
	catalizador B	19,67	79,0	0,01808	262,4		1,030	16,889	0,9184
15	catalizador B	20,63	79,0	0,01806	261,8	3651	1,120	17,439	0,9184
	catalizador B	21,61	79,0	0,01807	262,4		1,131	17,274	0,9183
	catalizador B	22,57	79,0	0,01806	262,1	3576	1,122	16,758	0,9186
20	catalizador B	18,64	79,0	0,01808	262,7		0,970	17,296	0,9185

Tabla 2: Configuraciones para película soplada (25,4 µm (1 mil))

Resina	Exceed 1018	Catalizador A	Catalizador B	
Línea de película	GEC de 6,4 cm (2,5")	GEC de 6,4 cm (2,5")	GEC de 6,4 cm (2,5")	
Calibre nominal (µm) ((mil))	25,4 (1,0)	25,4 (1,0)	25,4 (1,0)	
30	Espacio de boquilla (mm) ((mil))	1524 (60)	1524 (60)	1524 (60)
	BUR	2,5	2,5	2,5
	Fundido (°C) ((°F))	206 (403)	204 (399)	204 (400)
35	FLH (cm) ((in))	45,7 (18)	45,7 (18)	43,2 (17)
Velocidad				
	kg/h (lb/h)	85,7 (189)	85,7 (189)	85,7 (189)
40	N-m (lb/in) boquilla	1,14 (10,05)	1,13 (10,01)	1,13 (10,02)
	Presión del cabezal (MPa) ((psi))	27,2 (3950)	23,8 (3450)	24,6 (3570)
	% de carga del motor	69,1	62,9	65,7
45	Salida de energía específica (g/KW/h) ((lb/HP/h))	5207 (8,56)	5785 (9,51)	5566 (9,15)

Tabla 3: Datos de propiedades de película de 25,4 µm (1 mil)

Identificación de la muestra					
50	Resina	Exceed 1018	Catalizador A	Catalizador B	Enable 2010CB
	Línea de película	GEC de 6,4 cm (2,5")	GEC de 6,4 cm (2,5")	GEC de 6,4 cm (2,5")	GEC de 6,4 cm (2,5")
	MI (g/10 min)	69,1	62,9	65,7	69,1
55	HLMI (g/10 min)	69,1	62,9	65,7	69,1
	MFR	69,1	62,9	65,7	69,1
	Densidad (g/cc)	69,1	62,9	65,7	69,1
60	Calibre (µm) ((mil))				
	Promedio	25,40 (1,00)	25,654 (1,010)	25,654 (1,010)	25,15 (0,99)
	Baja	22,61 (0,89)	23,114 (0,910)	22,860 (0,900)	22,10 (0,870)
65	Alta	27,69 (1,09)	27,686 (1,090)	27,686 (1,090)	27,94 (1,10)

ES 2 985 613 T3

	1 % Secante (MPa) ((psi))				
5	DM	173 (25.074)	180 (26.089)	211 (30.598)	204 (29.602)
	DT	178 (25.772)	224 (32.445)	252 (36.612)	240 (34.867)
	Tracción				
	<i>Límite elástico (MPa) ((psi))</i>				
10	DM	9,40 (1.363)	9,27 (1.344)	11,14 (1.615)	9,85 (1.428)
	DT	9,18 (1.332)	9,59 (1.391)	11,24 (1.630)	9,86 (1430)
	<i>Alargamiento al rendimiento (%)</i>				
15	DM	7,0	6,0	7,7	6,3
	DT	5,5	5,4	9,0	4,6
	<i>Resistencia a la tracción (MPa) ((psi))</i>				
20	DM	72,1 (10.457)	69,8 (10.129)	57,7 (8.375)	60,7 (8808)
	DT	59,6 (8.644)	56,6 (8203)	52,7 (7.642)	51,0 (7393)
	<i>Alargamiento a la rotura (%)</i>				
25	DM	512	456	472	501
	DT	658	688	694	724
	Desgarro de Elmendorf				
30	MD (g/μm) ((gms/mil))	9,66 (247,7)	8,44 (216,4)	3,99 (102,4)	3,88 (99,4)
	TD (g/μm) ((gms/mil))	15,9 (408,1)	18,0 (461,2)	21,8 (560)	24,5 (627,5)
	Caída de dardo, método A fenólico				
35	(g/μm) ((gms/mil))	27,3 (699,5)	24,1 (618,3)	10,7 (273,8)	6,71 (172)
	Método de punción				
	Fuerza máxima (N/μm) ((lb/mil))	2,40 (12,82)	2,07 (11,05)	2,53 (13,51)	2,03 (10,84)
40	Energía de ruptura (J/m) ((in-lb/mil))	189,2 (42,52)	149,2 (33,53)	184,4 (41,44)	126,9 (28,52)

Tabla 3 (continuación): Datos de propiedades de película de 25,4 μm (1 mil)

45	Identificación de la muestra				
	Resina	Exceed 1018	Catalizador A	Catalizador B	Enable 2010CB
	Línea de película	GEC de 6,4 cm (2,5")	GEC de 6,4 cm (2,5")	GEC de 6,4 cm (2,5")	GEC de 6,4 cm (2,5")
50	Turbidez (%)	11,2	9,0	3,7	8,9
	Brillo 45°				
	DM	44,4	60,1	80,8	57,8
	DT	48,2	65,1	81,6	63,0
55	Promedio	46,3	62,6	81,2	60,4

Tabla 4: Datos diferenciales para películas de 25,4 μm (1 mil) utilizando Exceed 1018 como control

60	Descripción de la muestra	Control Exceed	Catalizador A	Catalizador B	Enable 2010
	Temp. de fusión (°C) ((F))	206 (403)	204 (399)	204 (400)	204 (399)
	Prss de cabezal MPa ((psi))	27,2 (3950)	23,8 (3450)	24,6 (3570)	23,8 (3450)
65	% de carga del motor (%)	69,1	62,9	65,7	62,9

ES 2 985 613 T3

	Espec. Producción	(kg/h/rpm ((lb/h/rpm))	1,42 (3,13)	1,43 (3,16)	1,44 (3,17)	1,43 (3,16)
	E. Salida espec.	(g/kW/h ((lb/hph))	5207 (8,56)	5785 (9,51)	5566 (9,15)	5785 (9,51)
5	Módulo MD	MPa (psi)	173 (25.074)	178 (26.089)	211 (30.598)	204 (29.602)
	Módulo TD	MPa (psi)	178 (25.772)	224 (32.445)	252 (36.612)	240 (34.867)
	Rendimiento MD	MPa (psi)	9,40 (1.363)	9,27 (1.344)	11,1 (1.615)	9,85 (1.428)
10	Rendimiento TD	MPa (psi)	9,18 (1.332)	9,59 (1.391)	11,2 (1.630)	9,86 (1.430)
	Tracción MD	MPa (psi)	72,1 (10.457)	69,8 (10.129)	57,7 (8.375)	60,7 (8.808)
	Tracción TD	MPa (psi)	59,6 (8.644)	56,6 (8.203)	52,7 (7.642)	51,0 (7.393)
15	Punción PF	(N/μm ((lb/mil)) (J/m)	2,40 (12,82)	2,07 (11,05)	2,53 (13,51)	2,03 (10,84)
	Punción BE	((in*lb/mil))	189,2 (42,52)	149,2 (33,53)	184,4 (41,44)	126,9 (28,52)
	Desgarro en MD	(g/μm) (g/mil)	9,67 (248)	8,42 (216)	3,98 (102)	3,86(99)
20	Desgarro en TD	(g/μm) (g/mil)	15,9 (408)	18,0 (461)	21,8 (560)	24,5 (628)
	Impacto por dardo	(g/μm) (g/mil)	27,3 (700)	24,1 (618)	10,7 (274)	6,71 (172)
	Brillo		46	63	81	60
	Turbidez	(%)	11,2	9,0	3,7	8,9
25	(-delta F)	Temp. de fusión (-delta F)	0,0	4,0	3,0	
	(% de dif.)	Prss cabezal (- % de dif.)	0,0	12,7	9,6	
	(- % de dif.)	Carga de motor (-% de dif.)	0,0	9,0	4,9	
30	(- % de dif.)	Salida específica (% de dif.)	0,0	1,0	-1,3	
	(% de dif.)	Salida de especificación electrónica (% de dif.)	0,0	11,1	6,9	
	(% de dif.)	Módulo MD (% de dif.)	0,0	4,0	22,0	18,1
35	(% de dif.)	Módulo TD (% de dif.)	0,0	25,9	42,1	35,3
	(% de dif.)	Rendimiento MD (% de dif.)	0,0	-1,4	18,5	4,8
	(% de dif.)	Rendimiento TD (% de dif.)	0,0	4,4	22,4	7,4
40	(% de dif.)	Tracción MD (% de dif.)	0,0	-3,1	-19,9	-15,8
	(% de dif.)	Tracción TD (% de dif.)	0,0	-5,1	-11,6	-14,5

Tabla 4 (continuación): Datos diferenciales para películas de 25,4 μm (1 mil) utilizando Exceed 1018 como control

Descripción de la muestra	Control Exceed	Catalizador A	Catalizador B	Enable 2010	
(% de dif.) Punción PF (% de dif.)	0,0	-13,8	5,4	-15,4	
(% de dif.) Punción BE (% de dif.)	0,0	-21,1	-2,5	-32,9	
(% de dif.) Desgarro MD (% de dif.)	0,0	-12,6	-58,7	-59,9	
(% de dif.) Desgarro TD (% de dif.)	0,0	13,0	37,2	53,8	
(% de dif.) Impacto del dardo (% de diferencia)	0,0	-11,6	-60,9	-75,4	
(% de dif.) Brillo (% de dif.) Neblina	0,0	35,2	75,4	30,5	
(- 5X delta)	(- 5X delta)	0,0	11,3	37,6	11,5

Tabla 5: Datos de propiedades para películas de 50,08 μm (2 mil)

Identificación de la muestra	Exceed 1018	Catalizador A	Catalizador B	Enable 2010CB
Línea de película	GEC de 6,4 cm (2,5")	GEC de 6,4 cm (2,5")	GEC de 6,4 cm (2,5")	GEC de 6,4 cm (2,5")
Calibre (μm) ((mi!s))				

ES 2 985 613 T3

	Promedio	51,8 (2,04)	51,6 (2,03)	52,6 (2,07)	50,5 (1,99)
	Baja	46,0 (1,81)	47,8 (1,88)	51,3 (2,02)	46,5 (1,83)
5	Alta	56,1 (2,21)	54,5 (2,14)	54,1 (2,13)	53,6(2,11)
	1 % Secante (MPa) ((psi))				
	DM	180 (26.166)	184 (26.738)	196 (28.423)	203 (29.425)
10	DT	201 (29.214)	224 (32.529)	223 (32.285)	232 (33.677)
	Tracción				
	Límite elástico (MPa) ((psi))				
15	DM	9,24 (1.340)	9,53 (1.382)	9,89 (1.435)	9,54 (1.383)
	DT	9,87 (1.432)	10,2 (1.475)	10,2 (1.479)	10,3 (1.501)
	<i>Alargamiento al rendimiento (%)</i>				
20	DM	6,3	7,9	6,8	6,0
	DT	7,5	6,9	5,8	5,9
	<i>Resistencia a la tracción MPa ((psi))</i>				
25	DM	58,1 (8.431)	54,9 (7.968)	51,7 (7.501)	54,8 (7.943)
	DT	51,5 (7.467)	55,0 (7977)	56,5 (8.194)	48,9 (7.090)
	<i>Alargamiento a la rotura (%)</i>				
30	DM	603	584	591	643
	DT	661	701	732	743
	Desgarro de Elmendorf				
35	MD (g/μm) ((gms/mil))	10,03 (264,5)	9,05 (232,1)	6,44 (165)	6,76 (173,3)
	TD (g/μm) ((gms/mil))	14,0 (358,9)	15,6 (400,4)	19,9 (509,4)	25,0 (642,2)
40	Caída de dardo, método A fenólico				
	(gms)				
	(g/μm) ((gms/mil))	24,5 (628,9)	24,8 (635,0)	14,2 (363,3)	8,35 (214)
45	Método de punción B				
	Fuerza máxima (N/μm) ((lb/mil))	2,16 (11,54)	2,02 (10,78)	2,07 (11,04)	2,00 (10,67)

Tabla 5 (continuación): Datos de propiedades para películas de 50,8 μm (2 mil)

50	Identificación de la muestra	Exceed 1018	Catalizador A	Catalizador B	Enable 2010CB
	Línea de película	GEC de 6,4 cm (2,5")	GEC de 6,4 cm (2,5")	GEC de 6,4 cm (2,5")	GEC de 6,4 cm (2,5")
55	Energía de ruptura (J/m) ((in-lb/mil))	181,2 (40,72)	161,1 (36,20)	166,2 (37,34)	142,4 (32,0)
	Turbidez (%)	15,5	14,2	9,0	9,0
	Brillo 45°				
	DM	45,0	53,6	66,4	63,1
60	DT	48,5	53,2	68,5	65,4
	Promedio	46,8	53,4	67,5	64,3
		Dardo al máximo	Dardo al máximo		

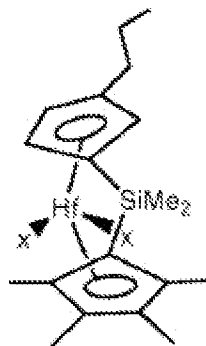
ES 2 985 613 T3

Tabla 6: Datos diferenciales para películas de 50,8 µm (2 - mil) utilizando Exceed 1018 como control

	Descripción de la muestra	Exceed 1018	Catalizador A	Catalizador B	Enable 2010
5	Módulo MD MPa (psi)	180 (26.166)	184 (26.738)	196 (28.423)	203 (29.425)
	Módulo TD MPa (psi)	201 (29.214)	224 (32.529)	223 (32.285)	232 (33.677)
	Rendimiento MD MPa (psi)	9,24 (1.340)	9,53 (1.382)	9,89 (1.435)	9,54 (1.383)
	Rendimiento TD MPa (psi)	9,87 (1.432)	10,2 (1.475)	10,2 (1.479)	10,3 (1.501)
10	Tracción MD MPa (psi)	58,1 (8.431)	54,9 (7.968)	51,7 (7.501)	54,8 (7.943)
	Tracción TD MPa (psi)	51,5 (7.467)	55,0 (7.977)	56,5 (8.194)	48,9 (7.090)
	Punción PF (N/µm) ((lb/mil))	2,16 (11,54)	2,02 (10,78)	2,07 (11,04)	2,00 (10,67)
15	Punción BE (J/m) ((in*lb/mil))	181,2 (40,72)	161,1 (36,20)	166,2 (37,34)	142,6 (32,04)
	Desgarro en MD (g/µm) (g/mil)	10,3 (265)	9,06 (232)	6,44 (165)	6,75(173)
	Desgarro en TD (g/µm) (g/mil)	14,0 (359)	15,6 (400)	19,9 (509)	25,0 (642)
20	Impacto por dardo (g/µm) (g/mil)	24,5 (629)	24,8 (635)	14,2 (363)	8,35 (214)
	Brillo	47	53	67	63
	Turbidez (%)	15,5	14,2	9,0	9,0
25	Datos comparativos				
	Código de producto	Control Exceed	Catalizador A	Catalizador B	Enable 2010
	(% de dif.) Módulo MD (% de dif.)	0,0	2,2	8,6	12,5
30	(% de dif.) Módulo TD (% de dif.)	0,0	11,3	10,5	15,3
	(% de dif.) Rendimiento MD (% de dif.)	0,0	3,1	7,1	3,2
	(% de dif.) Rendimiento TD (% de dif.)	0,0	3,0	3,3	4,8
35	(% de dif.) Tracción MD (% de dif.)	0,0	-5,5	-11,0	-5,8
	(% de dif.) Tracción TD (% de dif.)	0,0	6,8	9,7	-5,0
	(% de dif.) Punción PF (% de dif.)	0,0	-6,6	-4,3	-7,5
40	(% de dif.) Punción BE (% de dif.)	0,0	-11,1	-8,3	-21,3
	(% de dif.) Desgarro MD (% de dif.)	0,0	-12,2	-37,6	-34,5
	(% de dif.) Desgarro TD (% de dif.)	0,0	11,6	41,9	78,9
45	(% de dif.) Impacto del dardo (% de diferencia)	0,0	1,0	-42,2	-66,0
	(% de dif.) Brillo (% de dif.) Neblina	0,0	11,6	41,9	78,9
	(- 5X delta) (- 5X delta)	0,0	6,5	32,6	32,3

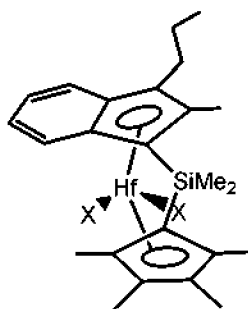
REIVINDICACIONES

1. Una composición catalítica que comprende un compuesto de catalizador soportado para formar un sistema catalítico soportado, en donde el compuesto catalítico comprende:



; o

en donde el compuesto catalítico comprende:



en donde cada X es independientemente un grupo saliente seleccionado de un halógeno, un hidrocarbilo lábil, un hidrocarbilo sustituido o un grupo heteroátomo.

2. La composición catalítica según la reivindicación 1, que comprende un activador que comprende un ácido derivado de un anión débilmente coordinante; o

en donde el activador comprende un compuesto de aluminoxano, un organoboro, un compuesto de organoaluminio o combinaciones de los mismos; o
en donde el activador comprende metilaluminoxano o metilaluminoxano modificado.

3. La composición catalítica según la reivindicación 1, que comprende un soporte que comprende un mineral, una arcilla, un óxido metálico, un óxido metaloide, un óxido metálico mixto, un óxido metaloide mixto, un óxido metálico-metaloide mixto, un polímero o cualquier combinación de los mismos.

4. La composición catalítica según la reivindicación 3, en donde el soporte es una poliolefina o un derivado de poliolefina; o

en donde el soporte se ha tratado térmicamente y/o tratado químicamente con un ácido, un organoaluminio o un agente fluorado, o cualquier combinación de los mismos; o

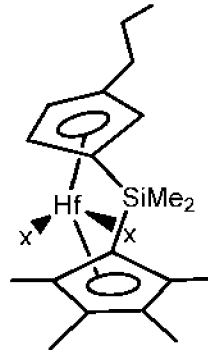
en donde el soporte se ha tratado térmicamente; o

en donde el soporte comprende sílice, alúmina, aluminosilicato, sílice titanada o alúmina titanada, o cualquier combinación de los mismos.

5. La composición catalítica según la reivindicación 1, que comprende un soporte de sílice y un activador de metil aluminoxano.

6. Un método para polimerizar olefinas para producir un polímero de poliolefina con control sobre la ramificación de cadena larga, que comprende poner en contacto etileno y un comonómero con un sistema catalítico, en donde el sistema catalítico comprende un compuesto catalítico que comprende:

5

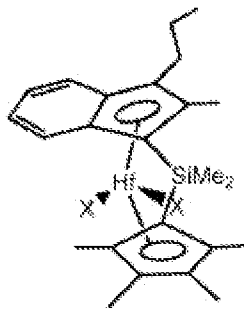


10

15

o
en donde el compuesto catalítico comprende:

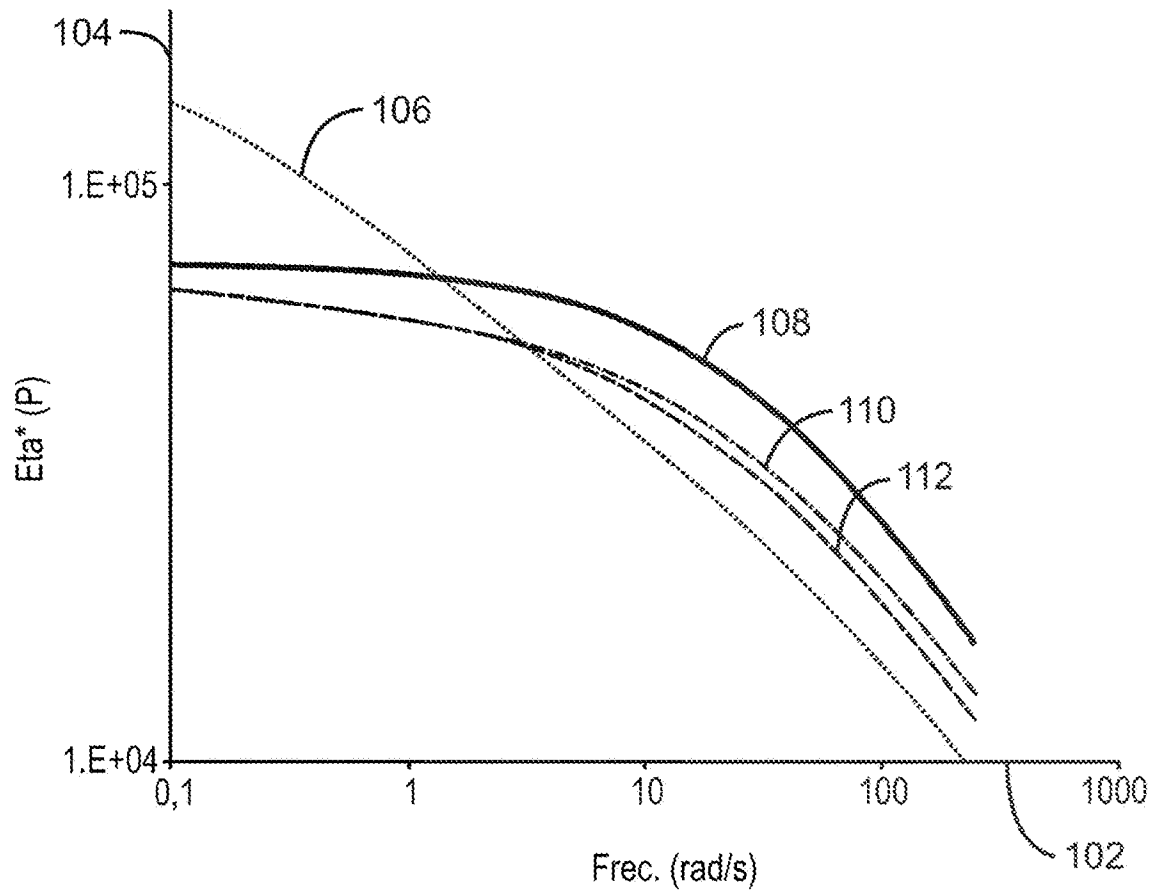
20



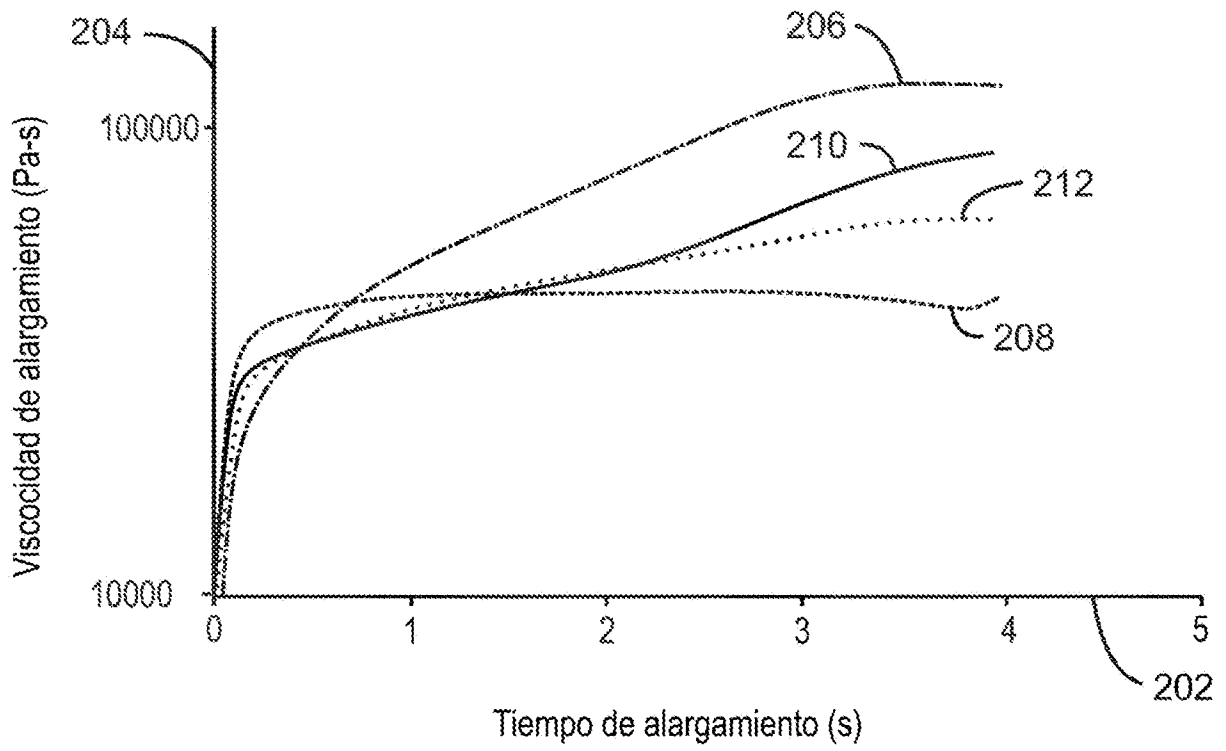
25

30

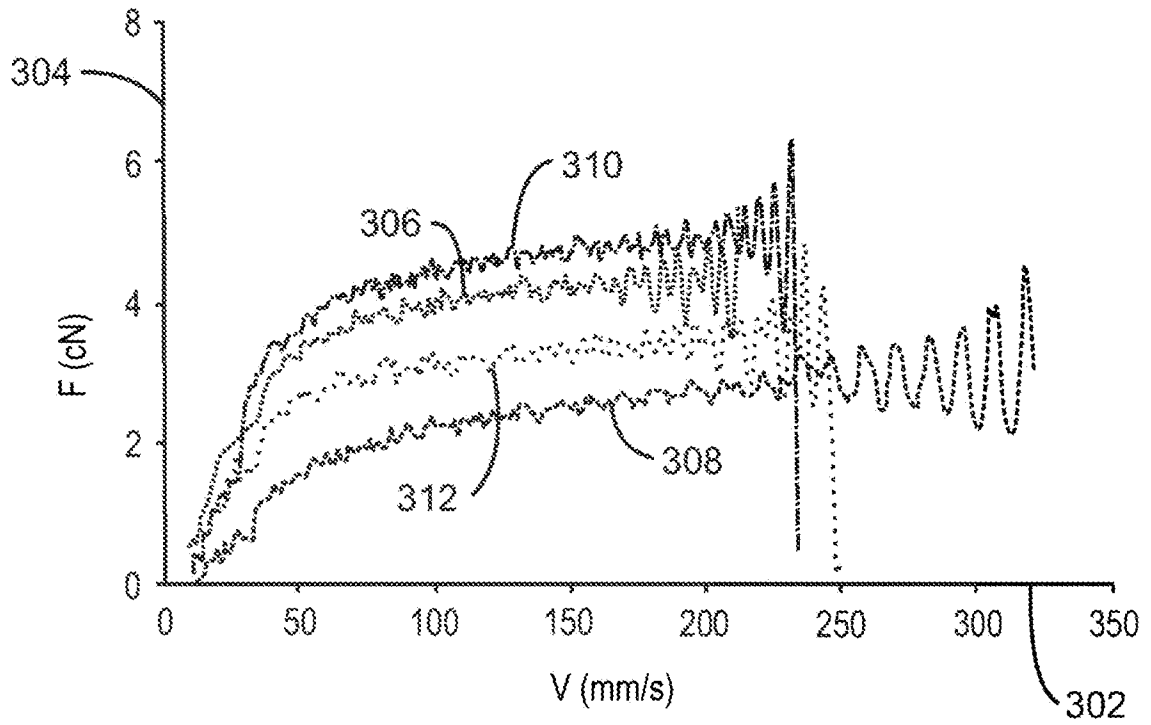
en donde cada X es independientemente un grupo saliente seleccionado de un halógeno, un hidrocarbilo lábil, un hidrocarbilo sustituido o un grupo heteroátomo.



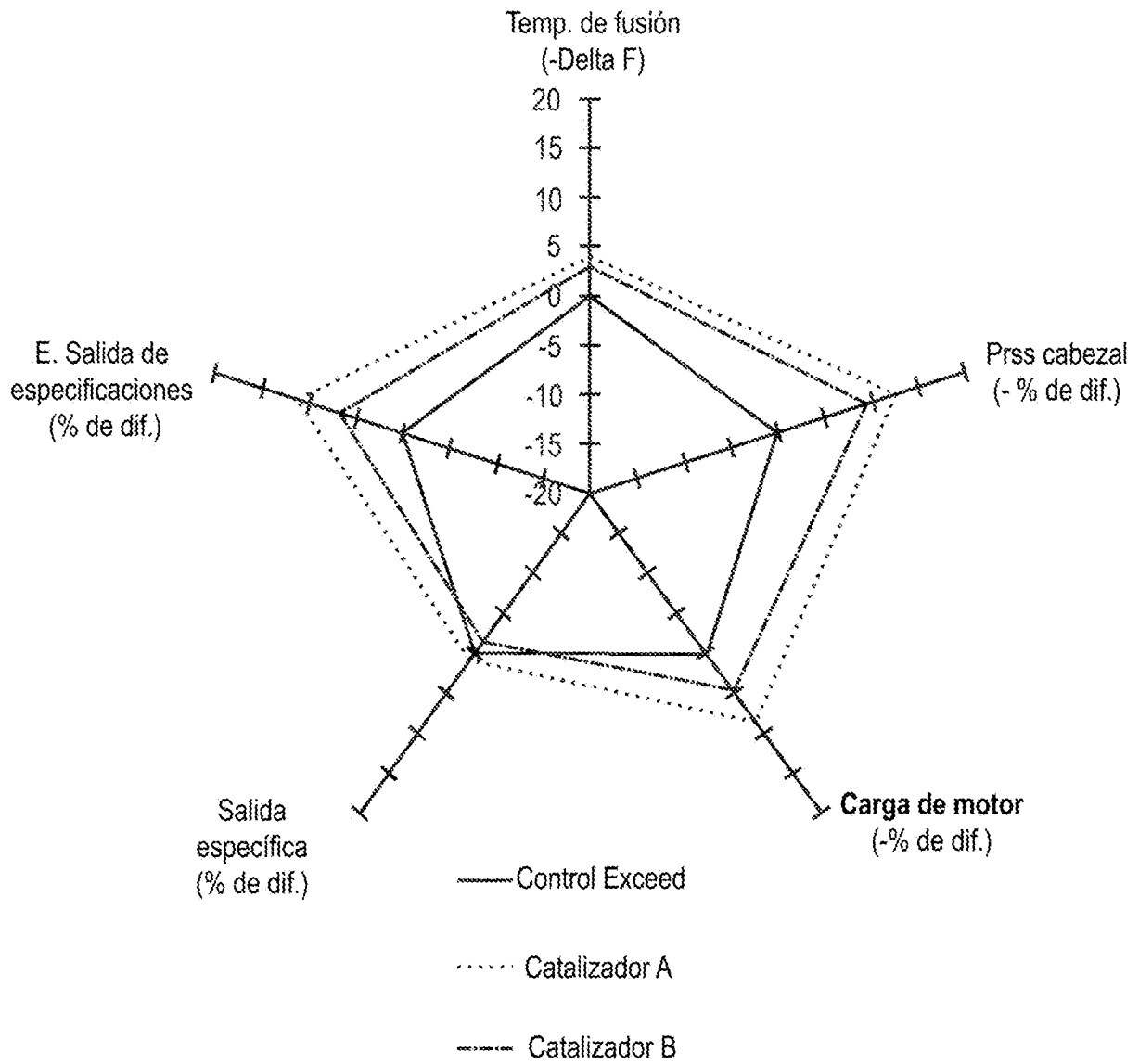
100
Figura 1



200
Figura 2



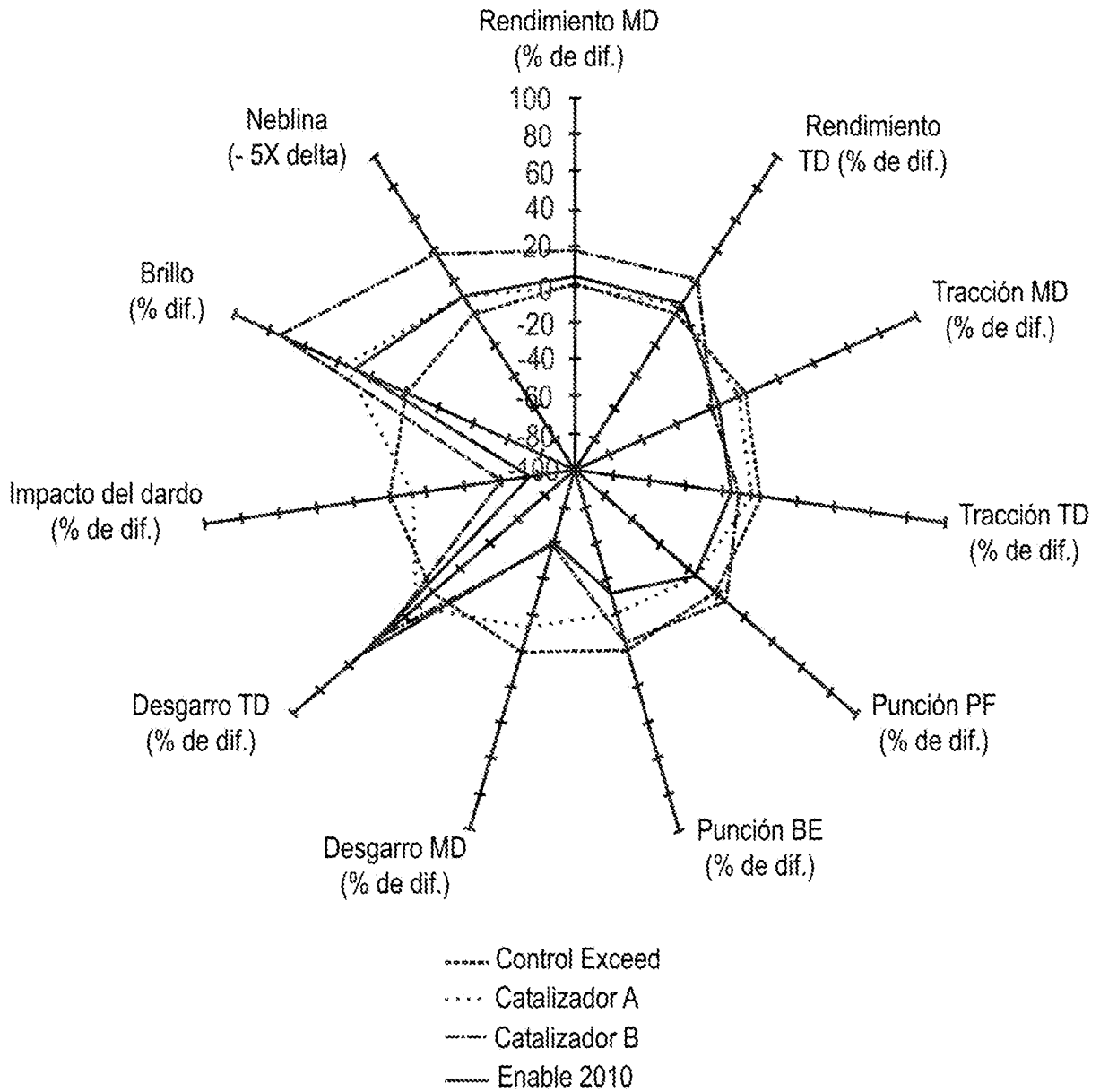
300
Figura 3



400

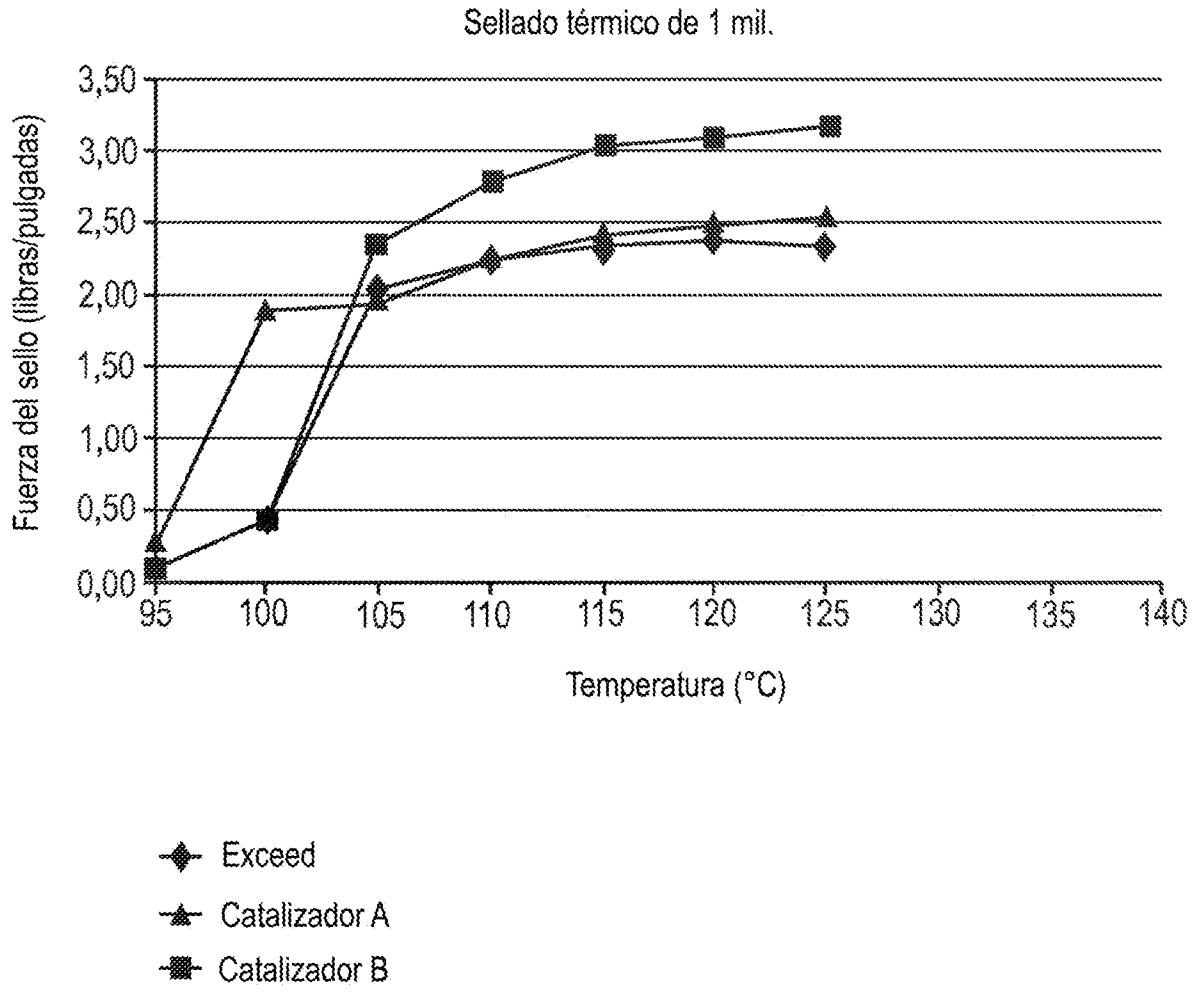
Figura 4

Propiedades de la película de 1 mil

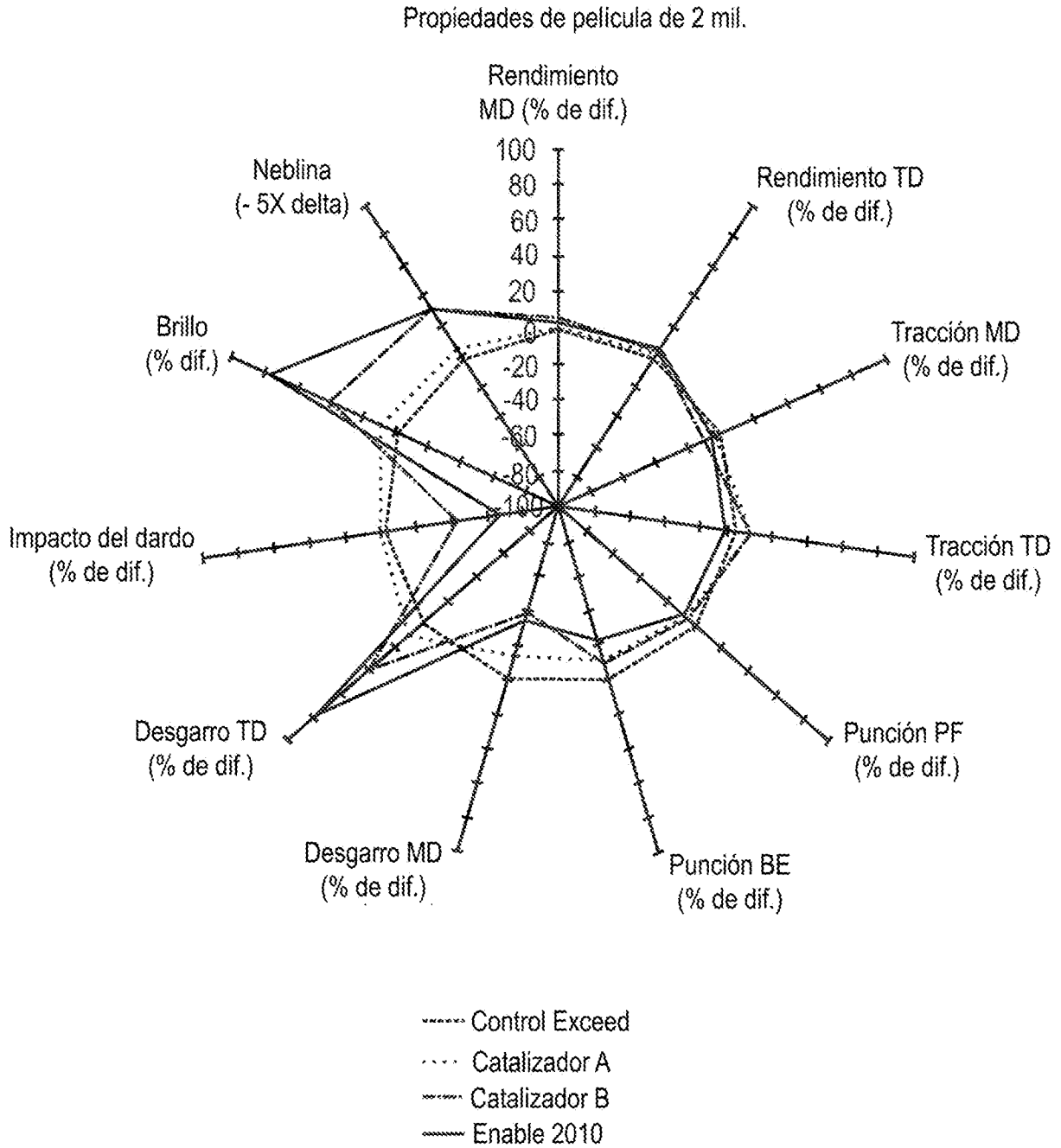


500

Figura 5

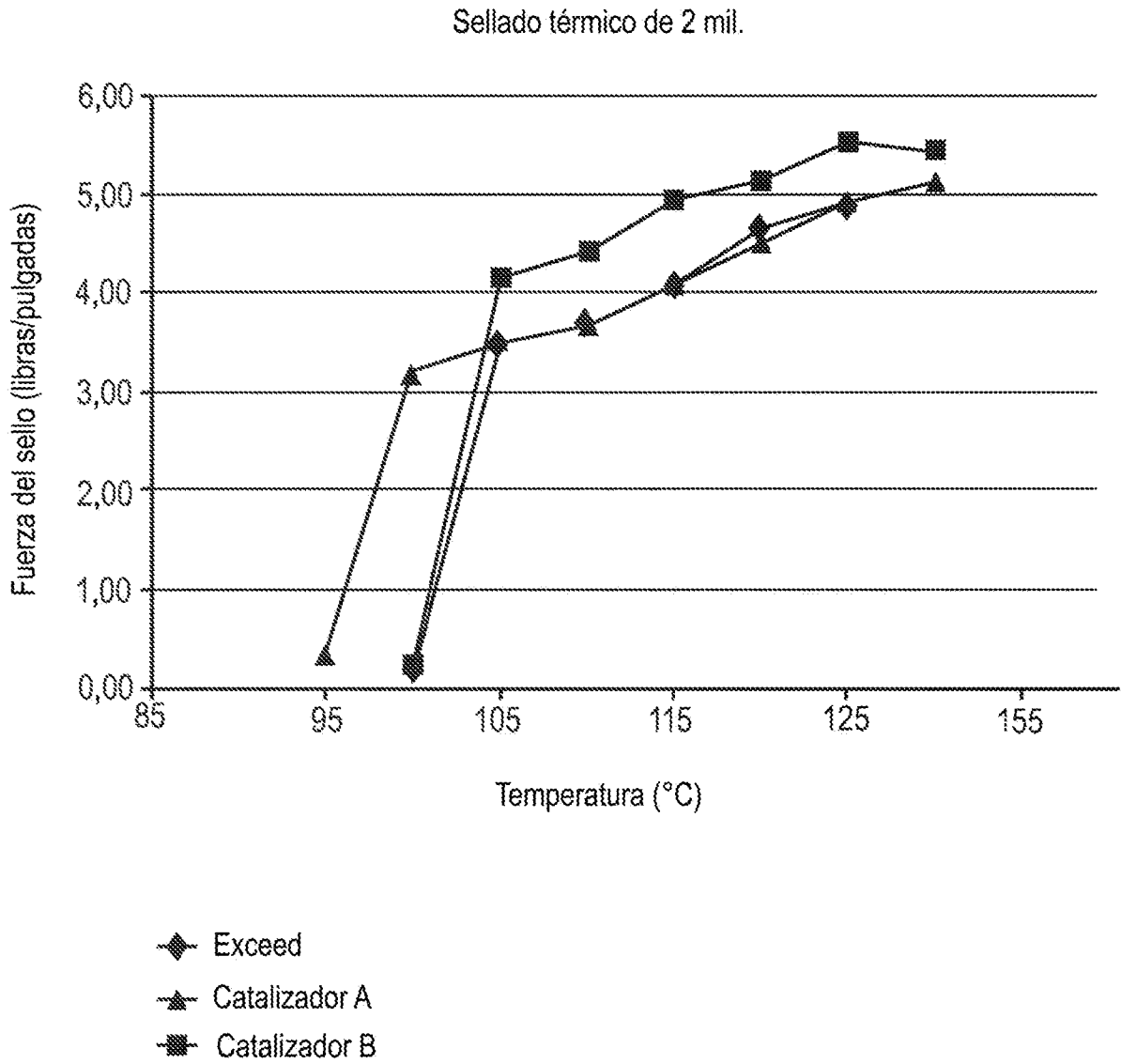


600
Figura 6



700

Figura 7



800

Figura 8