

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 939 177**

51 Int. Cl.:

C08F 210/16 (2006.01)

C08F 4/659 (2006.01)

C08F 4/6592 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.04.2018** **PCT/US2018/027045**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.11.2018** **WO18208414**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.04.2018** **E 18724382 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.01.2023** **EP 3621996**

54 Título: **Sistemas catalizadores y procesos para usar los mismos**

30 Prioridad:

10.05.2017 US 201762504011 P

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

19.04.2023

73 Titular/es:

UNIVATION TECHNOLOGIES, LLC (100.0%)
5555 San Felipe Suite 700
Houston, TX 77056, US

72 Inventor/es:

LUE, CHING-TAI;
MATSUNAGA, PHILLIP, T. y
CROWTHER, DONNA, J.

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 939 177 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

Sistemas catalizadores y procesos para usar los mismos

5 **Campo de la invención**

La invención se refiere a sistemas catalizadores y a procedimientos para usarlos. En particular, la invención se refiere a sistemas catalizadores que comprenden el producto de la combinación de dos o más catalizadores de metaloceno y procesos para la producción de polímeros de poliolefina.

10 **Antecedentes de la invención**

El uso de catalizadores de metaloceno en procesos de polimerización para producir polímeros de poliolefina se conoce y ha revolucionado el mercado global de plásticos. Sin embargo, sigue habiendo un esfuerzo continuo para desarrollar sistemas catalizadores que comprendan catalizadores de metaloceno, procesos de polimerización que usen dichos sistemas catalizadores y polímeros y productos de poliolefina fabricados con los mismos, que tengan propiedades y rendimiento ventajosos que se extiendan más allá de los recientes avances en la técnica. Véanse, por ejemplo, las patentes US-4.530.914; US-4.937.299; US-5.470.811; US-5.516.848; US-5.696.045; US-6.492.472; US-7.141.632; US-7.163.906; y US-7.172.987.

En particular, un área de enfoque para los polímeros de poliolefina fabricados a partir de sistemas catalizadores que incluyen catalizadores de metaloceno se ha dirigido a la procesabilidad de estos polímeros. La procesabilidad generalmente se refiere a la capacidad de procesar y conformar económicamente un polímero de manera uniforme. La procesabilidad implica elementos tales como la facilidad con la que fluye el polímero, la resistencia a la fusión y si el extrudido está o no libre de distorsión. Véase, por ejemplo, la patente US-8.598.287. Históricamente, los polietilenos catalizados con metaloceno (mPE) son algo más difíciles de procesar que los polietilenos de baja densidad (LDPE) fabricados en procesos de polimerización a alta presión o usando otros sistemas catalizadores. Generalmente, los mPE requieren más potencia motora y producen presiones de extrusor más altas para igualar la velocidad de extrusión de los LDPE. Además, los mPEs típicos tienen una menor resistencia a la fusión que, por ejemplo, afecta negativamente a la estabilidad de las burbujas y la capacidad de estirado durante la extrusión de la película soplada, y son propensos a la fractura por fusión a las velocidades de cizallamiento comerciales. Sin embargo, los mPE exhiben propiedades físicas superiores en comparación con los LDPE que hacen que los mPE sean tan atractivos en el mercado.

En particular, se necesita un buen equilibrio de propiedades para que una resina de poliolefina se procese eficazmente. Dos propiedades que tienen un impacto significativo en la procesabilidad de la resina son la relación de índice de fusión (MIR) (I_2/I_1) y la resistencia a la fusión (MS) (o MS normalizada (nMS)). Muchos catalizadores de metaloceno que se evalúan por su capacidad para producir resinas con buenas características de procesabilidad son capaces de potenciar la MIR o la MS, pero no ambas. Por lo tanto, sería beneficioso tener un sistema catalizador y procesos para polimerizar con estos sistemas catalizadores que pudieran proporcionar resinas de poliolefina con un equilibrio más eficaz de estas propiedades. Por lo tanto, sigue siendo sistemas catalizadores y procesos para usarlos que mejoren con el equilibrio de MIR y MS de composiciones poliméricas de poliolefina que ofrezcan una mayor procesabilidad y otros beneficios. En particular, sería deseable tener un sistema catalizador mixto compuesto por un componente de MIR alta y un componente de MS alta que pudiera producir una resina de poliolefina con un conjunto de propiedades más equilibrado y, por lo tanto, una mejor procesabilidad global, que cualquiera de los componentes catalíticos por separado.

El documento US 2005/153830 se refiere a composiciones catalíticas y poliolefinas para aplicaciones de recubrimiento por extrusión.

El documento EP 0516018 se refiere a un procedimiento para preparar polímeros olefínicos con gran distribución de peso molecular.

El documento US 6388115 se refiere a un proceso de polimerización para producir polímeros de procesamiento más fácil.

Resumen de la invención

La invención proporciona un sistema catalizador que comprende el producto de la combinación de: a) dos o más catalizadores de metaloceno, cada uno representado independientemente por la fórmula:



donde L^A y L^B son cada uno independientemente grupos ciclopentadienilo o heterociclopentadienilo sustituidos unidos a M mediante enlaces π , que contienen de uno a cinco grupos sustituyentes R, siendo cada R independientemente un radical seleccionado independientemente de grupos hidrocarbilo, hidrocarbilsililo o hidrocarbilmilgermilo que tienen de

1 a 20 átomos de carbono, átomos de silicio o germanio, radicales hidrocarbilo, hidrocarbilsililo o hidrocarbilvermilo sustituidos donde uno o más átomos de hidrógeno están reemplazados por un radical halógeno, un radical amido, un radical fosfido, un radical alcoxi, un radical arilo, cualquiera de L^A o L^B puede ser un anillo de ciclopentadienilo en el que al menos dos grupos R adyacentes están unidos entre sí y junto con los átomos de carbono a los que están unidos para formar un sistema de anillos que tiene de 4 a 20 átomos de carbono que puede estar saturado, parcialmente insaturado o aromático, y sustituido o no sustituido, y los ligandos L^A y L^B están covalentemente unidos entre sí a través de un grupo de unión del grupo 14; L^C es un ligando no oxidante neutro opcional que tiene un enlace dativo con M, i es igual a 0 a 3; M es un metal de transición de grupo 3-6; y A y D son independientemente ligandos lábiles monoaniónicos, opcionalmente con puentes entre sí o L^A o L^B , estando cada uno unido a M mediante un enlace σ ; donde el sistema catalizador comprende un primer catalizador de metaloceno que tiene L^A con al menos un sustituyente de tipo hidrocarbilo, hidrocarbilsililo o hidrocarbilvermilo C_3 o mayor y un segundo catalizador de metaloceno que tiene al menos uno de L^A o L^B con solo sustituyentes de tipo metilhidrocarbilo; donde, para el primer catalizador de metaloceno, L^A es un grupo ciclopentadienilo sustituido y L^B es un grupo fluorenilo no sustituido; donde, para el segundo catalizador de metaloceno, L^A y L^B son grupos ciclopentadienilo sustituidos que tienen tres o cuatro sustituyentes metilo; b) al menos un activador; y c) opcionalmente, al menos un soporte.

La invención proporciona un proceso de polimerización para la producción de una composición de poliolefina que comprende poner en contacto el sistema catalizador como se ha descrito anteriormente, en condiciones polimerizables con etileno y, opcionalmente, uno o más comonómeros de α -olefina C_3 - C_{10} para producir la composición de poliolefina.

Otras realizaciones de la invención se describen y reivindican en la presente descripción y son evidentes por la siguiente descripción.

Descripción detallada de la invención

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

Para los fines de esta memoria descriptiva de patente y las reivindicaciones de la misma, los términos “cocatalizador” y “activador” se usan en la presente descripción indistintamente y se definen como cualquier compuesto que pueda activar uno cualquiera de los compuestos catalíticos descritos en la presente descripción convirtiendo el compuesto catalítico neutro en un catión de compuesto catalítico catalíticamente activo. El término “catalizador” se refiere a un compuesto metálico que cuando se combina con un activador polimeriza olefinas, y el término “sistema catalizador” se refiere a la combinación de un catalizador y un activador con un soporte. Los términos “soporte” o “portador”, para los fines de esta memoria descriptiva de patente, se usan indistinta y generalmente se refieren a cualquier medio sobre el que un catalizador opcionalmente con otros materiales puede ponerse en contacto con o disponerse sobre el mismo.

“Sistema catalítico” se usa para describir una combinación de compuesto catalítico/activador, opcionalmente con otros materiales. Por ejemplo, puede significar el complejo catalítico inactivado (precatalizador) junto con un activador y, opcionalmente, un coactivador. Cuando se usa para describir la combinación después de la activación, significa el complejo activado y el activador u otro resto de equilibrio de carga. El compuesto de metal de transición puede ser neutro como en un precatalizador, o una especie cargada con un contraión como en un sistema catalizador activado. Para los fines de esta invención y las reivindicaciones de la misma, cuando se describe que los sistemas catalizadores comprenden formas estables neutras de los componentes, el experto en la técnica entiende bien que la forma iónica del componente es la forma que reacciona con los monómeros para producir polímeros.

En la descripción presentada en la presente descripción, el catalizador puede describirse como un catalizador, precursor de catalizador, compuesto precatalizador, compuesto catalizador, complejo de metal de transición o compuesto de metal de transición, y estos términos se usan indistintamente. Un “sistema catalizador de polimerización” o simplemente un “catalizador de polimerización de olefinas” es un sistema catalizador que puede polimerizar monómeros para formar polímeros.

Un “ligando aniónico” es un ligando cargado negativamente que dona uno o más pares de electrones a un ion de metal. Un “ligando donante neutro” es un ligando con carga neutra que dona uno o más pares de electrones a un ion de metal. “Activador” y “cocatalizador” también se usan indistinta y generalmente se refieren a un componente del sistema catalizador que es capaz de cambiar un catalizador en una forma que puede polimerizar monómeros a polímeros.

Un “eliminador” es un compuesto que se añade típicamente para facilitar la polimerización eliminando y/o inhibiendo las impurezas. Algunos eliminadores también pueden actuar como activadores y pueden denominarse coactivadores. Un “coactivador”, que no es un eliminador, también puede usarse junto con un activador para formar un catalizador

activo. A menudo, se puede premezclar un coactivador con el compuesto de metal de transición para formar un compuesto de metal de transición alquilado.

5 Como se usa en la presente descripción, la nueva notación para los grupos de la tabla periódica se usa como se describe en Chemical and Engineering News, 63(5), 27 (1985), salvo que se indique lo contrario.

10 Los términos “radical hidrocarbilo”, “hidrocarbilo”, “grupo hidrocarbilo”, “radical alquilo” y “alquilo” se usan indistintamente a lo largo de este documento. Asimismo, los términos “grupo”, “radical” y “sustituyente” también se usan indistintamente en este documento. Para los fines de esta descripción, “radical hidrocarbilo” se define como
15 radicales C₁-C₁₀₀, que pueden ser lineales, ramificados o cíclicos, y cuando son cíclicos, aromáticos o no aromáticos. Ejemplos de tales radicales incluyen, aunque no de forma limitativa, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo, terc-butilo, pentilo, iso-amilo, hexilo, octilo ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, ciclooctilo, y similares, incluidos sus análogos sustituidos. Los radicales hidrocarbilo sustituidos son radicales en los que al menos un átomo de hidrógeno del radical hidrocarbilo se ha sustituido con al menos un halógeno (tal como, por
20 ejemplo, Br, Cl, F o I) o al menos un grupo funcional tal como NR*₂, OR*, SeR*, TeR*, PR*₂, AsR*₂, SbR*₂, SR*, BR*₂, SiR*₃, GeR*₃, SnR*₃, PbR*₃, y similares, o donde al menos un heteroátomo se ha insertado dentro de un anillo hidrocarbilo. Para los fines de esta descripción, “hidrocarbenilo” significa un radical hidrocarbilo que contiene al menos un doble enlace olefínico.

20 El término “sustituido” significa que un grupo hidrógeno se ha reemplazado con un grupo hidrocarbilo, un heteroátomo o un grupo que contiene un heteroátomo. Por ejemplo, el metilciclopentadieno (Cp) es un grupo Cp sustituido con un grupo metilo y el alcohol etílico es un grupo etilo sustituido con un grupo -OH.

25 Una “olefina”, denominada alternativamente “alqueno”, es un compuesto lineal, ramificado o cíclico de carbono e hidrógeno que tiene al menos un doble enlace. Para los fines de esta memoria descriptiva y las reivindicaciones adjuntas a la misma, cuando se hace referencia a un polímero o copolímero que comprende una olefina, incluidos, aunque no de forma limitativa, etileno y/o propileno, la olefina presente en dicho polímero o copolímero es la forma polimerizada de la olefina. Por ejemplo, cuando se dice que un copolímero tiene un contenido de “etileno” de 35 % en peso a 55 % en peso, se entiende que la unidad mer en el copolímero se deriva de etileno en la reacción de
30 polimerización y dichas unidades derivadas están presentes en 35 % en peso a 55 % en peso, con respecto al peso del copolímero. Un “polímero” tiene dos o más unidades mer iguales o diferentes. Un “homopolímero” es un polímero que tiene unidades mer que son iguales. Un “copolímero” es un polímero que tiene dos o más unidades mer que son diferentes entre sí. “Diferente”, como se usa para referirse a las unidades mer, indica que las unidades mer difieren entre sí en al menos un átomo o son diferentes isoméricamente. Un polímero de etileno (o copolímero de etileno) es
35 un polímero que tiene al menos 50 % en moles, 60 % en moles, 70 % en moles, 80 % en moles o 90 % en moles de etileno, un polímero de propileno (o copolímero de propileno) es un polímero que tiene al menos 50 % en moles, 60 % en moles, 70 % en moles, 80 % en moles o 90 % en moles de propileno, etc.

40 Para los fines de esta invención y las reivindicaciones de la misma, el término “alfa olefina” o “α-olefina” se refiere a una olefina donde el doble enlace carbono-carbono se produce entre los carbonos alfa y beta de la cadena. Las alfa-olefinas pueden representarse por la fórmula: H₂C=CH-R*, donde cada R* es independientemente, hidrógeno o un hidrocarbilo C₁ a C₃₀; preferiblemente, un hidrocarbilo C₂ a C₂₀; preferiblemente, un hidrocarbilo C₃ a C₁₂; preferiblemente, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo y análogos sustituidos de los mismos. Por ejemplo, el etileno, el propileno, el 1-butenio, el 1-pentenio, el 1-hexeno, el 1-hepteno,
45 el 1-octeno, el 1-noneno y el 1-deceno son alfa-olefinas que son particularmente útiles en las realizaciones de la presente descripción. Para los fines de esta invención, el etileno se considerará una alfa-olefina.

50 Un catalizador o compuesto de “metaloceno” se define como un compuesto organometálico con al menos un resto ciclopentadienilo con enlace π (o resto ciclopentadienilo sustituido) y más frecuentemente dos restos ciclopentadienilo con enlaces π o restos ciclopentadienilo sustituidos.

Salvo que se indique lo contrario, todos los puntos de fusión (T_m) son de segunda fusión de DSC.

55 El término “continuo” significa un sistema que trabaja sin interrupción o cese. Por ejemplo, un proceso continuo para producir un polímero sería uno en el que los reactivos se introducen continuamente en uno o más reactores y el producto polimérico se retira continuamente. Sin embargo, un sistema continuo contempla algún tiempo de inactividad para el mantenimiento normal, la actualización, la eliminación de “cuellos de botella” y/o tiempos muertos debido a factores de mercado.

60 En la presente descripción se pueden usar las siguientes abreviaturas: Me es metilo, Et es etilo, Pr es propilo, cPR es ciclopropilo, nPr es n-propilo, iPr es isopropilo, Bu es butilo, nBu es butilo normal, iBu es isobutilo, sBu es sec-butilo, tBu es terc-butilo, Oct es octilo, Ph es fenilo, Bz es bencilo, MAO es metilalumoxano, MMAO es metilalumoxano modificado, Ind es indenilo, Cp es ciclopentadienilo, Flu es fluorenilo, TnOAl es tri-n-octil aluminio, y RT es temperatura ambiente (~23 °C-25 °C, salvo que se indique lo contrario).

65

La resistencia a la fusión (MS) de un polímero a una determinada temperatura se puede determinar con un aparato de medición de la resistencia de fusión Gottfert Rheotens. Para determinar la resistencia a la fusión, una hebra de masa fundida de polímero extrudida de un troquel capilar se agarra entre dos ruedas de rotación inversa en el aparato. La velocidad de recogida se incrementa a una aceleración constante de 12 mm/s². La fuerza de tracción máxima (en la unidad de cN) lograda antes de que el cordón se rompa o comience a mostrar resonancia de estiramiento se determina como la resistencia a la fusión. La temperatura del reómetro se ajusta a 190 °C. El troquel capilar tiene una longitud de 30 mm y un diámetro de 2 mm. La masa fundida de polímero se extrude desde el troquel a una velocidad de 20,1 mm/s. La distancia entre la salida de troquel y el punto de contacto de la rueda es 125 mm.

Para una familia de productos dada con catalizador específico y proceso de polimerización, la MS de un producto es una función fuerte de su índice de fluidez (I₂) (MI). En una gráfica semilogarítmica de MS frente a MI, dicha función tiene a menudo una forma lineal de:

$$MS = a - b \cdot \log (MI) \quad \text{Ec-1,}$$

donde; “a” es la MS de un producto en esta familia cuando su MI es igual a uno, y se denominará en lo sucesivo MS normalizada (nMS). “b” es la pendiente en la ec-1, que varía de una familia de productos a otra. Dado que la pendiente “b” típicamente cae dentro de un pequeño rango de 4,5-5,5, se adoptó un valor promedio de 5,2 para “b”. Por lo tanto, nMS se convierte en el único diferenciador entre las familias de productos para una comparación de MS. Por lo tanto, la ec-1 se reconfiguró según la siguiente forma de:

$$nMS = MS + 5,2 \cdot \log(MI) \quad \text{Ec-2.}$$

En cualquiera de las realizaciones descritas en la presente descripción, la composición polimérica de poliolefina puede tener una nMS de 6,0 cN o mayor, 7,0 cN o mayor, 7,5 cN o mayor, de 8,0 cN o mayor, 8,5 cN o mayor, o 9,0 cN o mayor. nMS significa resistencia a la fusión normalizada usando la definición proporcionada anteriormente.

En cualquiera de las realizaciones descritas en la presente descripción, la composición polimérica de poliolefina puede tener un MIR (I₂₁/I₂) de 40 o mayor, 45 o mayor, 50 o mayor, 55 o mayor, 60 o mayor, 65 o mayor, 70 o mayor, 75 o mayor, u 80 o mayor. El índice de fusión (MI, también denominado I₂) se mide según ASTM D1238 a 190 °C, bajo una carga de 2,16 kg, salvo que se indique lo contrario. Las unidades para MI son g/10 min o dg/min. El índice de fusión de carga alta (HLMI, también denominado I₂₁) es el índice de fluidez medido según ASTM D-1238 a 190 °C, bajo una carga de 21,6 kg. Las unidades para HLMI son g/10 min o dg/min. La relación del índice de fusión (MIR) es la relación del índice de fusión de alta carga al índice de fusión o I₂₁/I₂.

Catalizador de polimerización

Catalizadores de metalloceno

El sistema catalizador comprende el producto de la combinación de dos catalizadores de metalloceno más. En una clase de realizaciones, el sistema catalizador comprende el producto de la combinación de: a) dos o más catalizadores de metalloceno, cada uno representado independientemente por la fórmula:



donde L^A y L^B son cada uno independientemente grupos ciclopentadienilo o heterociclopentadienilo sustituidos unidos a M mediante enlaces π, que contienen de uno a cinco grupos sustituyentes R, siendo cada R independientemente un radical seleccionado independientemente de grupos hidrocarbilo, hidrocarbilsililo o hidrocarbiltermilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, átomos de silicio o germanio, radicales hidrocarbilo, hidrocarbilsililo o hidrocarbiltermilo sustituidos donde uno o más átomos de hidrógeno están reemplazados por un radical halógeno, un radical amido, un radical fosfido, un radical alcoxi, un radical arilo, cualquiera de L^A o L^B puede ser un anillo de ciclopentadienilo en el que al menos dos grupos R adyacentes están unidos entre sí y junto con los átomos de carbono a los que están unidos para formar un sistema de anillos que tiene de 4 a 20 átomos de carbono que puede estar saturado, parcialmente insaturado o aromático, y sustituido o no sustituido, y los ligandos L^A y L^B están covalentemente unidos entre sí a través de un grupo de unión del grupo 14; L_{Ci} es un ligando no oxidante neutro opcional que tiene un enlace dativo con M, i es igual a 0 a 3; M es un metal de transición de grupo 3-6; y A y D son independientemente ligandos lábiles monoaniónicos, opcionalmente unidos con puentes entre sí o L^A o L^B, estando cada uno unido a M mediante un enlace σ; donde el sistema catalizador comprende un primer catalizador de metalloceno que tiene al menos uno de L^A o L^B con al menos un sustituyente de tipo hidrocarbilo, hidrocarbilsililo o hidrocarbiltermilo C₃ o mayor y un segundo catalizador de metalloceno que tiene al menos uno de L^A o L^B con solo uno o más sustituyentes de tipo metilhidrocarbilo, donde, para el primer catalizador de metalloceno, L^A es un grupo de ciclopentadienilo sustituido y L^B es un grupo de fluorenilo no sustituido, y donde, para el segundo catalizador de metalloceno, L^A y L^B son grupos de ciclopentadienilo sustituidos que tienen tres o cuatro sustituyentes de metilo.

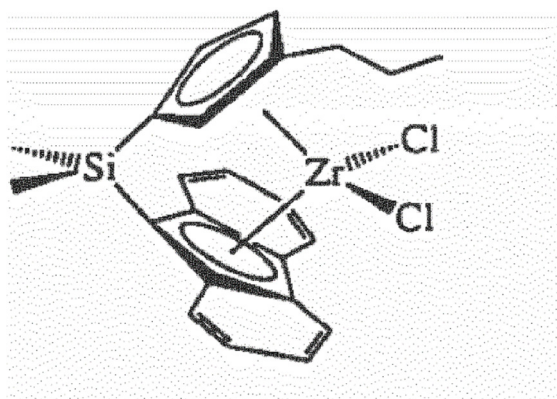
En cualquiera de las realizaciones descritas en la presente descripción, para el primer catalizador de metalloceno, L^A y L^B pueden estar sustituidos asimétricamente, en el sentido de que el número o tipo de sustituyentes en los anillos

sean diferentes. Para el primer catalizador de metaloceno y/o el segundo catalizador de metaloceno, el metal puede ser Zr o Hf, y el grupo de unión puede comprender Si.

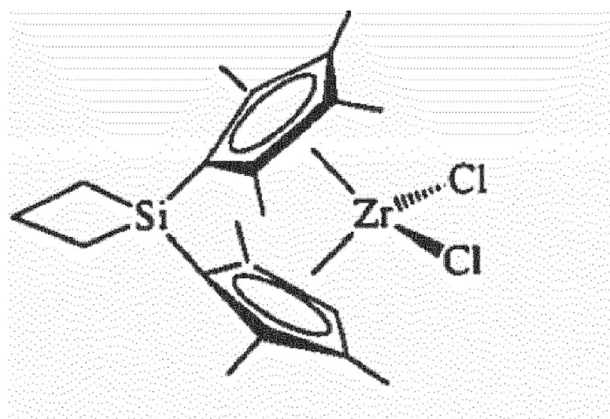
En cualquiera de las realizaciones descritas en la presente descripción, para el segundo catalizador de metaloceno, el grupo de unión puede comprender Si y una estructura de anillo de hidrocarbilo. Además, los ligandos lábiles pueden comprender al menos dos átomos de halógeno o al menos dos grupos metilo.

En una clase de realizaciones, los dos o más catalizadores de metaloceno pueden seleccionarse del grupo que consiste en dicloruro o dimetilo de (tetraetil-ciclopentadienil)(n-propil-ciclopentadienil)circonio, dicloruro o dimetilo de (pentametil-ciclopentadienil)(n-propil-ciclopentadienil)circonio, dicloruro o dimetilo de (tetrametil-ciclopentadienil)dimetilsilil(3-n-propil-ciclopentadienil)circonio, dicloruro o dimetilo de (tetrahidroindenil)dimetilsilil(3-n-propil-ciclopentadienil)circonio, dicloruro o dimetilo de (tetrametil-ciclopentadienil)dimetilsilil(2-metil-4-n-propilciclopentadienil)circonio, dicloruro o dimetilo de (indenil)isopropiliden(3-n-propil-ciclopentadienil)circonio, dicloruro o dimetilo de (indenil)dimetilsilil(3-n-propil-ciclopentadienil)hafnio, dicloruro o dimetilo de (1,3-dimetil-ciclopentadienil)(n-butyl-ciclopentadienil)circonio, dicloruro o dimetilo de (tetrametil-3-n-propilciclopentadienil)(ciclopentadienil)circonio, dicloruro o dimetilo de (1-metil-2-n-butylciclopentadienil)(metilciclopentadienil)circonio, dicloruro o dimetilo de (1-metil-3-etilciclopentadienil)(1-metil-3-n-propilciclopentadienil)circonoceno, dicloruro o dimetilo de (1,2,4-trimetil-3,5-di-n-butylciclopentadienil)circonio, dicloruro o dimetilo de (1-n-butylindenil)(4-fenylindenil)circonio, dicloruro o dimetilo de (indenil)dimetilsilil(3-n-propil-ciclopentadienil)hafnio, dicloruro o dimetilo de (fluorenil (dimetilsilil)3-propilciclopentadienil)circonio, y dicloruro o dimetilo de (fluorenil (dimetilsilil) 2-metil-3-benzylindenil)circonio.

Por ejemplo, el primer catalizador de metaloceno puede estar representado por la fórmula:



y el segundo catalizador de metaloceno está representado por la fórmula:



El sistema catalizador como se ha descrito anteriormente puede comprender al menos un soporte y el primer catalizador de metaloceno y el segundo catalizador de metaloceno pueden estar dispuestos sobre el mismo al menos un soporte o soportados conjuntamente sobre el mismo al menos un soporte.

Activadores/Cocatalizador

El sistema catalizador comprende uno o más activadores o, alternativamente, el(los) catalizador(es) se puede(n) poner en contacto con uno o más activadores. Los ejemplos limitativos no limitativos incluyen alumoxanos, alquilos de aluminio, activadores ionizantes, que pueden ser cocatalizadores neutros o iónicos y de tipo convencional. Los coactivadores particulares incluyen compuestos de alumoxano, compuestos de alumoxano modificados y compuestos

precusores de aniones ionizantes que abstraen un ligando metálico reactivo, con enlace σ , haciendo que el complejo metálico sea catiónico y proporcionando un anión de equilibrio de carga no coordinante o débilmente coordinante.

Los activadores de alumoxano pueden utilizarse como un activador para un catalizador de polimerización de olefinas. Los alumoxanos son generalmente compuestos oligoméricos que contienen subunidades $-Al(R^1)-O-$, donde R^1 es un grupo alquilo. Los ejemplos de alumoxanos incluyen metilalumoxano (MAO), metilalumoxano modificado (MMAO), etilalumoxano, isobutilalumoxano y mezclas de los mismos. Los alquilalumoxanos y los alquilalumoxanos modificados son adecuados como activadores del catalizador, particularmente cuando el ligando extraíble es un alquilo, haluro, alcóxido o amida. También se pueden usar mezclas de diferentes alumoxanos y alumoxanos modificados. Puede ser preferible usar un metilalumoxano visualmente transparente. Se puede filtrar un alumoxano turbio o gelificado para producir una solución transparente o se puede decantar el alumoxano transparente a partir de la solución turbia. Un alumoxano útil es un cocatalizador de metilalumoxano modificado (MMAO) de tipo 3A (comercializado por Akzo Chemicals, Inc. con el nombre comercial de metilalumoxano modificado de tipo 3A, véase, también, la patente US-5.041.584).

Cuando el coactivador es un alumoxano (modificado o no modificado), la cantidad máxima de coactivador es generalmente un exceso molar de Al/M de 5000 veces sobre el compuesto catalizador (por sitio catalítico metálico). El mínimo compuesto de alumoxano a catalizador es una relación molar 1:1. Otros intervalos pueden incluir de 1:1 a 1.000:1, tal como de 1:1 a 500:1. Por ejemplo, se puede emplear alumoxano en uno cualquiera de aproximadamente 500, 450, 400, 350, 300, 250, 200, 150, 100, 50, 25 y 1 mol(es) o menos, por mol de compuesto catalizador.

Además, o en su lugar, los sistemas catalizadores pueden incluir al menos un coactivador de tipo anión no coordinante (NCA). Los aniones no coordinantes útiles según esta invención son aquellos que son compatibles, estabilizan el catión de metal de transición en el sentido de equilibrar su carga iónica a +1, y aún conservan suficiente capacidad para permitir el desplazamiento durante la polimerización.

Los activadores de tipo NCA que contienen boro preferidos están representados por la fórmula siguiente:



donde: Z es (L-H) o un ácido de Lewis reducible; L es una base de Lewis neutra; H es hidrógeno; (L-H) es un ácido de Bronsted; A^{d-} es un anión no coordinante que contiene boro que tiene la carga $d-$; d es 1, 2 o 3. El componente catiónico, Z_d^+ puede incluir ácidos de Bronsted tales como protones o bases de Lewis protonadas o ácidos de Lewis reducibles capaces de protonar o abstraer un resto, tal como un alquilo o arilo, del precursor de catalizador de metal de transición que contiene metaloceno de ligando voluminoso, dando como resultado una especie de metal de transición catiónica.

El catión activador Z_d^+ también puede ser un resto tal como plata, tropilio, carbonios, ferrocenios y mezclas, preferiblemente carbonios y ferrocenios. A menudo, Z_d^+ es trifenilcarbonio. Los ácidos de Lewis reducibles preferidos pueden ser cualquier triarilcarbonio (donde el arilo puede estar sustituido o no sustituido, tal como los representados por la fórmula: (Ar_3C^+) , donde Ar es arilo o arilo sustituido con un heteroátomo, un hidrocarbilo C_1 a C_{40} , o un hidrocarbilo C_1 a C_{40} sustituido), preferiblemente los ácidos de Lewis reducibles en la fórmula (14) anterior como "Z" incluyen los representados por la fórmula: (Ph_3C) , donde Ph es un fenilo sustituido o no sustituido, preferiblemente sustituido con hidrocarbilos C_1 a C_{40} o hidrocarbilos C_1 a C_{40} sustituidos, preferiblemente alquilos C_1 a C_{20} o aromáticos o alquilos C_1 a C_{20} o aromáticos sustituidos, preferiblemente Z es un trifenilcarbonio.

Cuando Z_d^+ es el catión activador $(L-H)_d^+$, es preferiblemente un ácido de Bronsted, capaz de donar un protón al precursor catalítico de metal de transición dando como resultado un catión de metal de transición, incluyendo amonios, oxonios, fosfonios, sililios y mezclas de los mismos, preferiblemente amonios de metilamina, anilina, dimetilamina, dietilamina, N-metilnilina, difenilamina, trimetilamina, trietilamina, N,N-dimetilnilina, metildifenilamina, piridina, p-bromo-N,N-dimetilnilina, p-nitro-N,N-dimetilnilina, fosfonios de trietilfosfina, trifenilfosfina y difenilfosfina, oxonios de éteres tales como dimetil éter dietil éter, tetrahidrofurano y dioxano, sulfonios de tioéteres, tales como dietil tioéteres, tetrahidrotiofeno y mezclas de los mismos.

El componente aniónico A^{d-} incluye aquellos que tienen la fórmula $[M^{k+}Q_n]^{d-}$ donde k es 1, 2 o 3; n es 1, 2, 3, 4, 5 o 6 (preferiblemente 1, 2, 3 o 4); $n-k=d$; M es un elemento seleccionado del grupo 13 de la tabla periódica de los elementos, preferiblemente boro o aluminio, y Q es independientemente un hidruro, dialquilamido con puentes o sin puentes, haluro, alcóxido, arilóxido, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, halocarbilo, halocarbilo sustituido, y radicales hidrocarbilo con sustituciones halo, teniendo dicho Q hasta 20 átomos de carbono con la condición de que en no más de 1 caso Q sea un haluro. Preferiblemente, cada Q es un grupo hidrocarbilo fluorado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, más preferiblemente cada Q es un grupo arilo fluorado y, con máxima preferencia, cada Q es un grupo arilo pentafluorilo. Los ejemplos de A^{d-} adecuados también incluyen compuestos de diboro como se describe en la patente

US-5.447.895. Ejemplos ilustrativos, pero no limitativos, de compuestos de boro que pueden usarse como un cocatalizador de activación son los compuestos descritos como (y particularmente los enumerados específicamente como) activadores en la patente US-8.658.556.

Los ejemplos no limitativos incluyen tetra(perfluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(perfluoronaftil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(perfluoronaftil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato de trifenilcarbenio, o tetra(perfluorofenil)borato de trifenilcarbenio. Véase la patente US-8.658.556.

Otros ejemplos no limitativos incluyen tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio; tetrakis(perfluoronaftil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(perfluoronaftil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(perfluorofenil)borato de trifenilcarbenio, $[\text{Ph}_3\text{C}^+][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-]$, $[\text{Me}_3\text{NH}^+][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-]$; 1-(4-(tris(pentafluorofenil)borato)-2,3,5,6-tetrafluorofenil)pirrolidinio; tetrakis(pentafluorofenil)borato, 4-(tris(pentafluorofenil)borato)-2,3,5,6-tetrafluoropiridina, tetrakis(pentafluorofenil)borato de bis(alquil $\text{C}_4\text{-C}_{20}$)metilamonio y tetrakis(pentafluorofenil)borato de bis(alquil sebo hidrogenado)metilamonio. Véase también, la patente US-6.211.105. Cualquiera de los activadores descritos en la presente descripción puede mezclarse opcionalmente antes o después de la combinación con el(los) catalizador(es).

Además, la relación típica de NCA a catalizador para cada uno de los catalizadores (por ejemplo, la relación de NCA total a catalizador o NCA totales a catalizadores) es una relación molar de 1:1. Los intervalos preferidos alternativos incluyen de 0,1:1 a 100:1. Por ejemplo, la relación de NCA a catalizador puede ser cualquiera de aproximadamente 0,5, 1, 2, 5, 10, 50, 75, 100, 200, 250, 300, 350, 400, 450, 500, 600, 700, 800, 900 y 1.000 a 1. A menudo, la relación NCA a catalizador puede estar dentro de un intervalo entre dos de los anteriores. También está dentro del alcance de esta invención que cualquiera o ambos de los complejos de mono-Cp amido del grupo 4, complejos de fluorenil-ciclopentadienilo del grupo 4 con puente, complejos de metal de transición de bifenilfenol (BPP), complejos de metal de transición de piridilamida y/o complejos de metal de transición de piridil diamida y otros compuestos catalíticos pueden combinarse con combinaciones de alumoxanos y NCA.

A menudo, el(los) activador(es) se pone(n) en contacto con uno o más catalizador(es) para formar el sistema catalizador que comprende el(los) catalizador(es) activado(s) y el activador u otro resto de equilibrio de carga, antes de que el sistema catalizador se ponga en contacto con uno o más monómeros. Alternativamente, el(los) activador(es) puede(n) ser coalimentado(s) al(a los) catalizador(es) junto con uno o más monómeros. Cuando se utilizan dos o más catalizadores (es decir, un sistema catalizador mixto o un sistema catalizador dual), cada uno de los compuestos catalíticos puede ponerse en contacto con su activador o activadores respectivos (que, de nuevo, pueden ser iguales o diferentes) antes de mezclarse entre sí. Cuando se usa el mismo activador para cada uno, una mezcla de catalizador(es) puede ponerse en contacto con el activador (ya sea antes o junto con la alimentación de monómeros a la mezcla de catalizador).

Soportes

El sistema catalizador puede comprender al menos un soporte o el catalizador y el activador, en cualquier orden, pueden ponerse en contacto con al menos un soporte. El sistema catalizador puede estar opcionalmente soportado. Los términos “soporte” o “portador” se usan indistintamente en la presente descripción y se refieren a cualquier material de soporte, incluidos materiales de soporte inorgánicos u orgánicos. El término “soportado” como se usa en la presente descripción se refiere a uno o más compuestos que se depositan sobre, se ponen en contacto con, se vaporizan con, se unen a, o se incorporan dentro de, se adsorben o se absorben en, o sobre, un soporte o portador. En algunas realizaciones, el material de soporte puede ser un material de soporte poroso o semiporoso. En otras realizaciones, el material de soporte puede ser un material de soporte no poroso.

Los ejemplos no limitativos de materiales de soporte incluyen óxidos inorgánicos y cloruros inorgánicos, y en particular materiales tales como talco, arcilla, sílice, alúmina, magnesita, circonia, óxidos de hierro, boria, óxido de calcio, óxido de cinc, óxido de bario, toria, gel de fosfato de aluminio, y polímeros tales como cloruro de polivinilo y poliestireno sustituido, soportes orgánicos funcionalizados o reticulados tales como poliolefinas de poliestireno divinil benceno o compuestos poliméricos, y mezclas de los mismos, y grafito, en cualquiera de sus diversas formas. Los ejemplos no limitativos de materiales de soporte inorgánicos incluyen óxidos inorgánicos y cloruros inorgánicos.

Los soportes comerciales incluyen la familia ES70 y ES757 de sílices comercializados por PQ Corporation, Malvern, Pensilvania. Otros soportes comerciales incluyen soportes de sílice Sylopol™ que incluyen sílice 955 y sílice 2408 comercializados por Grace Catalyst Technologies, Columbia, Maryland.

Se describen ejemplos de soporte de un sistema catalizador en las patentes US-4.701.432; 4.808.561; 4.912.075; 4.925.821; 4.937.217; 5.008.228; 5.238.892; 5.240.894; 5.332.706; 5.346.925; 5.422.325; 5.466.649; 5.466.766;

5.468.702; 5.529.965; 5.554.704; 5.629.253; 5.639.835; 5.625.015; 5.643.847; 5.665.665; 5.468.702; y 6.090.740; y en las publicaciones PCT WO 95/32995; WO 95/14044; WO 96/06187; y WO 97/02297.

El soporte también puede ser un soporte de silicato. Véase, por ejemplo, WO 2016/094861. El soporte de silicato puede ser un soporte de silicato estratificado de intercambio iónico. Los silicatos estratificados de intercambio iónico útiles en la presente invención son compuestos de silicato que tienen estructuras cristalinas en las que las capas formadas por enlaces iónicos y covalentes fuertes están estratificadas en paralelo con enlaces iónicos débiles, y los iones contenidos entre las capas son intercambiables. La mayoría de los silicatos estratificados de intercambio iónico se producen naturalmente como el componente principal de los minerales de arcilla, pero estos silicatos estratificados de intercambio iónico pueden ser materiales sintetizados artificialmente. Los silicatos estratificados de intercambio iónico preferidos útiles en esta invención incluyen montmorilonita natural o sintética, nontronita, beidellita, volkonskoita, laponita, hectorita, saponita, sauconita, estevensita, vermiculita, haloisita, óxidos de aluminato, bentonita, caolinita, dickita, arcillas esmécticas, mica, magadiita, kenyaíta, octosilicato, kanemita, makatita, atapulgita, sepiolita, materiales zeolíticos (tales como ITQ-2, MCM-22 y precursores de ferrierita) y mezclas de los mismos. Preferiblemente, el silicato estratificado de intercambio iónico se acidifica mediante contacto con un ácido (tal como ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, un ácido carboxílico, un aminoácido, o similares).

Los silicatos estratificados de intercambio iónico preferidos útiles en esta invención incluyen los que tienen una estructura de tipo 1:1 o una estructura de tipo 2:1. Los ejemplos del silicato estratificado de intercambio iónico incluyen silicatos estratificados que tienen una estructura de tipo 1:1 o una estructura de tipo 2:1 como se describe en "Clay Mineralogy" escrito por R. E. Grim (publicado por McGraw Hill en 1968) y "Chemistry of Clays and Clay Minerals" escrito por A. C. Newman (publicado por John Wiley and Sons: Nueva York en 1987). La estructura de tipo 1:1 es una estructura formada estratificando estructuras por capas 1:1 que tienen una capa de lámina tetraédrica y una capa de lámina octaédrica combinadas como se describe en la bibliografía anterior "Clay Mineralogy", y la estructura de tipo 2:1 es una estructura formada estratificando estructuras por capas 2:1 que tienen una capa de lámina octaédrica intercalada entre dos capas de láminas tetraédricas. Los ejemplos de silicato estratificado de intercambio iónico que comprende la capa 1:1 como la capa constitutiva principal incluyen silicatos del grupo del caolín tales como dickita, nacrita, caolinita, metahalloysita, halloysita, o similares, y silicatos del grupo de la serpentina tales como crisotilo, lizardita, antigorita, o similares. Los ejemplos de silicato estratificado de intercambio iónico que comprende la capa 2:1 como la capa constituyente principal incluyen silicatos del grupo de la esmectita tales como montmorilonita, beidellita, nontronita, saponita, hectorita, estefensita, o similares, silicatos del grupo de la vermiculita tales como vermiculita, o similares, silicatos del grupo de la mica tales como mica, illita, sericita, glauconita, o similares, y atapulgita, sepiolita, paligorskita, bentonita, pirofilita, talco, cloritas, y similares. También se incluyen silicatos de capas mixtas. A menudo, es preferible un silicato estratificado de intercambio iónico que tiene la estructura de tipo 2:1. Preferiblemente, se usa un silicato del grupo de la esmectita y, en un ejemplo particularmente preferible, el silicato estratificado de intercambio iónico comprende montmorilonita.

Procedimientos de polimerización y monómeros de olefina

Los catalizadores, componentes del sistema catalizador y sistemas catalizadores descritos anteriormente son adecuados para procesos de polimerización para la producción de polímeros de poliolefina en un amplio intervalo de temperaturas y presiones. Los procesos de polimerización incluyen un proceso en solución, fase gaseosa, fase de suspensión, supercrítica, de alta presión, o una combinación de los mismos, por ejemplo, los mismos o diferentes reactores en serie o en paralelo.

Un proceso particularmente preferido es un proceso de polimerización en fase gaseosa o en fase de suspensión para la producción de polímeros a base de etileno y polímeros a base de propileno. En aras de la brevedad y con fines ilustrativos solamente, las realizaciones de la presente invención se describirán adicionalmente a continuación con énfasis en la polimerización de monómero de etileno para fabricar polímeros de polietileno usando un proceso de polimerización en lecho fluidizado en fase gaseosa. Sin embargo, de ninguna manera esto será limitativo del alcance de las reivindicaciones, salvo que se mencione afirmativamente en las mismas.

En cualquier realización, el procedimiento de la invención puede dirigirse hacia un procedimiento de polimerización en disolución, a alta presión, en suspensión o en fase gaseosa de uno o más monómeros de olefina que tienen de 2 a 30 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 12 átomos de carbono, y más preferiblemente de 2 a 8 átomos de carbono. En una clase de realizaciones, se prefiere la polimerización de dos o más monómeros de olefina de etileno, propileno, buteno-1, penteno-1, 4-metil-penteno-1, hexeno-1, octeno-1 y deceno-1.

Otros monómeros incluyen monómeros etilénicamente insaturados, diolefinas que tienen de 4 a 18 átomos de carbono, dienos conjugados o no conjugados, polienos, monómeros de vinilo, olefinas cíclicas y combinaciones de los mismos. Los ejemplos no limitativos de monómeros útiles incluyen norborneno, 5-vinil-2-norborneno, norbornadieno, isobutileno, isopreno, vinilbenzociclobutano, estirenos, estireno sustituido con alquilo, etiliden-norborneno, dicitopentadieno y ciclopenteno.

Alternativamente, se produce un copolímero de etileno, donde se polimeriza con etileno en un proceso en fase gaseosa un comonómero que tiene al menos una alfa-olefina que tiene de 4 a 15 átomos de carbono, preferiblemente de 4 a

12 átomos de carbono y, con máxima preferencia, de 4 a 8 átomos de carbono. Asimismo alternativamente, se polimeriza etileno o propileno con al menos dos comonómeros diferentes, opcionalmente uno de los cuales puede ser un dieno, para formar un terpolímero.

El sistema catalizador puede emplearse en fase líquida (solución, suspensión, suspensión acuosa, fase a granel o combinaciones de las mismas), en procesos de alta presión con líquido, fluidos supercríticos o en fase gaseosa. Cada uno de estos procedimientos puede emplearse en reactores individuales, paralelos o en serie. Los procedimientos líquidos comprenden poner en contacto el etileno y/o la alfa-olefina y al menos un monómero de olefina disustituido en posiciones próximas con el sistema catalizador descrito en la presente descripción en un diluyente o disolvente adecuado y permitir que los monómeros reaccionen durante un tiempo suficiente para producir copolímeros. Uno o más de los monómeros usados en la polimerización pueden utilizarse como disolvente y/o diluyente, generalmente en polimerizaciones homogéneas en el monómero o monómeros líquidos. También son adecuados disolventes hidrocarbonados, tanto alifáticos como aromáticos, incluidos hexano y tolueno. Los procesos en masa y en suspensión se pueden llevar a cabo típicamente poniendo en contacto los catalizadores con una suspensión de monómero líquido, estando soportado el sistema catalizador.

Los procesos en fase gaseosa pueden usar el catalizador soportado y pueden llevarse a cabo de cualquier manera conocida por ser adecuada para producir homopolímeros o copolímeros de etileno mediante polimerización de coordinación.

En general, la temperatura de la reacción de polimerización puede variar de -50 °C a 250 °C. Las condiciones de temperatura de reacción pueden ser de -20 °C a 220 °C, o por debajo de 200 °C. La presión puede variar de 1 mm Hg a 250.000 kPa (2.500 bar), o de 10 kPa (0,1 bar) a 160.000 kPa (1.600 bar), o de 100 kPa (1,0) a 50.000 kPa (500 bar). Cuando se buscan copolímeros de menor peso molecular, por ejemplo, $M_n \leq 10.000$, puede ser adecuado llevar a cabo los procesos de reacción a temperaturas superiores a 0 °C y presiones inferiores a 50.000 kPa (500 bar).

El proceso en fase gaseosa se puede operar en un modo condensado, donde se introduce un agente/fluido condensable/condensante inerte o inducido en el proceso para aumentar la capacidad de enfriamiento del sistema reactor. Estos fluidos condensables inertes se denominan agentes de condensación inducidos o ICA. Los procesos en modo condensado se describen adicionalmente en las patentes US-5.342.749 y US-5.436.304.

El proceso de polimerización adicional y los detalles del equipo relacionado se describen más detalladamente, por ejemplo, en las patentes US-4.543.399; 4.588.790; 5.028.670; 5.317.036; 5.352.749; 5.382.638; 5.405.922; 5.436.304; 5.453.471; 5.462.999; 5.616.661; 5.627.242; 5.665.818; 5.668.228; 5.677.375; 5.804.678; 6.362.290; y US-6.689.847.

Productos de polímero

Los polímeros producidos mediante el procedimiento de la invención pueden usarse en una amplia variedad de productos y aplicaciones de uso final. Los polímeros producidos pueden ser homopolímeros y copolímeros de etileno y propileno e incluyen polietileno lineal de baja densidad, elastómeros, plastómeros, polietilenos de alta densidad, polietilenos de densidad media, polietilenos de baja densidad, polipropileno y copolímeros de polipropileno. El término "polietileno" o "polímero de polietileno" se refiere a un polímero que tiene al menos 50 % en peso de unidades derivadas de etileno, al menos 70 % en peso de unidades derivadas de etileno, al menos 80 % en peso de unidades derivadas de etileno, o 90 % en peso de unidades derivadas de etileno, o 95 % en peso de unidades derivadas de etileno, o 100 % en peso de unidades derivadas de etileno.

Los polímeros de poliolefina, por ejemplo, polímeros de polietileno, pueden tener una densidad de 0,860 g/cm³ a 0,970 g/cm³. En varias realizaciones, la densidad puede ser de aproximadamente $\geq 0,890$ g/cm³, aproximadamente $\geq 0,900$ g/cm³, aproximadamente $\geq 0,912$ g/cm³, aproximadamente $\geq 0,915$ g/cm³, aproximadamente $\geq 0,918$ g/cm³, aproximadamente $\geq 0,920$ g/cm³, por ejemplo, aproximadamente $\geq 0,922$ g/cm³, aproximadamente $\geq 0,928$ g/cm³, aproximadamente $\geq 0,930$ g/cm³, aproximadamente $\geq 0,932$ g/cm³ y la densidad puede ser de aproximadamente $\leq 0,945$ g/cm³, por ejemplo, aproximadamente $\leq 0,940$ g/cm³, aproximadamente $\leq 0,937$ g/cm³, aproximadamente $\leq 0,935$ g/cm³, aproximadamente $\leq 0,933$ g/cm³, aproximadamente $\leq 0,930$ g/cm³, o aproximadamente $\leq 0,925$ g/cm³. Los intervalos descritos expresamente incluyen, aunque no de forma limitativa, intervalos formados por combinaciones de cualquiera de los valores enumerados anteriormente, por ejemplo, de aproximadamente 0,900 a aproximadamente 0,940 g/cm³, de aproximadamente 0,912 a aproximadamente 0,930 g/cm³, de aproximadamente 0,915 a aproximadamente 0,925 g/cm³, de aproximadamente 0,920 a aproximadamente 0,940 g/cm³, etc. La densidad se determina usando virutas cortadas de placas moldeadas por compresión según ASTM D-1928, procedimiento C, envejecidas según ASTM D-618, procedimiento A, y medidas como se especifica en ASTM D-1505.

M_n es el peso molecular promedio en número, M_w es el peso molecular promedio ponderado, y M_z es el peso molecular promedio z. La distribución de peso molecular (MWD) se define como M_w dividido por M_n . Salvo que se indique lo contrario, los métodos para determinar tales mediciones se proporcionan a continuación y todas las unidades de peso molecular (por ejemplo, M_w , M_n , M_z) son g/mol.

Los polímeros de polietileno pueden tener un peso molecular promedio en peso (M_w) de 20.000 a 2.000.000 g/mol, de 50.000 a 1.500.000 g/mol, de 50.000 a 250.000 g/mol, de 80.000 g/mol a 150.000 g/mol, de 100.000 a 1.300.000 g/mol, de 300.000 a 1.300.000 g/mol o de 500.000 a 1.300.000 g/mol.

- 5 Los polímeros basados en propileno producidos incluyen polipropileno isotáctico, polipropileno atáctico y copolímeros aleatorios, de bloque o de impacto. El polímero de propileno preferido, preferiblemente homopolímero, producido en este caso tiene un M_w de 20.000 hasta 2.000.000 g/mol.

- 10 Los polímeros de poliolefina, por ejemplo, polímeros de polietileno, pueden tener un índice de fluidez, $I_{2,16}$, o I_2 como "abreviatura", según ASTM D-1238 (190 °C/2,16 kg), de aproximadamente $\geq 0,05$ g/10 min, aproximadamente $\geq 0,10$ g/10 min, aproximadamente $\geq 0,15$ g/10 min, aproximadamente $\geq 0,18$ g/10 min, aproximadamente $\geq 0,20$ g/10 min, aproximadamente $\geq 0,22$ g/10 min, aproximadamente $\geq 0,25$ g/10 min, aproximadamente $\geq 0,28$ g/10 min, aproximadamente $\geq 0,30$ g/10 min, aproximadamente $\geq 0,35$ g/10 min, aproximadamente $\geq 0,40$ g/10 min, aproximadamente $\geq 0,50$ g/10 min y un índice de fluidez ($I_{2,16}$) aproximadamente $\leq 10,00$ g/10 min, aproximadamente $\leq 7,00$ g/10 min, aproximadamente $\leq 5,00$ g/10 min, aproximadamente $\leq 3,00$ g/10 min, aproximadamente $\leq 2,00$ g/10 min, aproximadamente $\leq 1,00$ g/10 min, aproximadamente $\leq 0,70$ g/10 min, aproximadamente $\leq 0,50$ g/10 min, aproximadamente $\leq 0,40$ g/10 min, o aproximadamente $\leq 0,30$ g/10 min. Los intervalos descritos expresamente incluyen, aunque no de forma limitativa, intervalos formados por combinaciones de cualquiera de los valores enumerados anteriormente, por ejemplo, de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 10,00 g/10 min, de aproximadamente 0,10 a aproximadamente 7,00 g/10 min, de aproximadamente 0,18 a aproximadamente 0,22 g/10 min, de aproximadamente 0,50 a aproximadamente 5,00 g/10 min, etc.

Preparación de mezclas

- 25 Los polímeros de poliolefina se pueden mezclar y/o coextrudir con cualquier otro polímero y/o material. Ejemplos no limitativos de otros polímeros incluyen polietilenos lineales de baja densidad, elastómeros, plastómeros, polietileno de baja densidad a alta presión, polietilenos de alta densidad, polipropileno isotáctico, copolímeros de etileno/propileno, polímeros basados en propileno y elastómeros de base propileno, y similares.
- 30 La mezcla polimérica se puede formar usando equipos y métodos convencionales, tales como mezclando en seco los componentes individuales y posteriormente mezclando en estado fundido en un mezclador o mezclando los componentes juntos directamente en un mezclador, tal como, por ejemplo, un mezclador Banbury, un mezclador Haake, un mezclador interno Brabender, o un extrusor de husillo simple o doble, que puede incluir un extrusor de composición y un extrusor de brazo lateral. En una realización, la mezcla comprende mezclar la composición polimérica de poliolefina con un extrusor y/o mezclador.

- 40 En otra realización, la mezcla de polímeros puede producirse *in situ* usando una disposición y un procedimiento de reactor de polimerización de múltiples etapas. En una disposición de reactor de múltiples etapas, dos o más reactores, iguales o diferentes, se pueden conectar en serie donde una mezcla de un primer componente polimérico derivado de un sistema catalizador se puede transferir desde un primer reactor a un segundo reactor donde un segundo componente polimérico derivado de otro sistema catalizador o el mismo sistema catalizador del primer reactor pero en diferentes condiciones de polimerización se puede producir y mezclar *in situ* con el primer componente polimérico para producir una composición polimérica de poliolefina. Un reactor de polimerización de múltiples etapas y métodos para usar el mismo se describen, por ejemplo, en la patente US-5.677.375. Por lo tanto, en esta realización, el mezclado comprende mezclar la composición polimérica de poliolefina *in situ* en un reactor y, opcionalmente, el mezclado comprende mezclar la composición polimérica de poliolefina en una serie de reactores.

- 50 La composición polimérica de poliolefina puede incluir al menos 0,1 por ciento en peso (% en peso) y hasta 99,9 % en peso de la primera composición polimérica y al menos 0,1 % en peso y hasta 99,9 % en peso de la segunda composición polimérica, con respecto al peso total de la composición polimérica de poliolefina. La cantidad de la segunda composición polimérica en la composición polimérica de poliolefina puede variar de un mínimo de aproximadamente 5 % en peso, aproximadamente 10 % en peso, aproximadamente 20 % en peso, aproximadamente 30 % en peso o aproximadamente 40 % en peso a un máximo de aproximadamente 60 % en peso, aproximadamente 70 % en peso, aproximadamente 80 % en peso, aproximadamente 90 % en peso o aproximadamente 95 % en peso, con respecto al peso total de la composición polimérica de poliolefina. En una clase de realizaciones, la cantidad de la segunda composición polimérica en la composición polimérica de poliolefina puede variar de aproximadamente el 15 % en peso a aproximadamente el 40 % en peso, de aproximadamente el 10 % en peso a aproximadamente el 35 % en peso, o de aproximadamente el 20 % en peso a aproximadamente el 45 % en peso, con respecto al peso total de la composición polimérica de poliolefina. En otra clase de realizaciones, la cantidad de la segunda composición polimérica en la composición polimérica de poliolefina puede ser al menos 5 % en peso, al menos 10 % en peso, al menos 15 % en peso, al menos 20 % en peso, al menos 25 % en peso, al menos 30 % en peso, o al menos 35 % en peso y menos de aproximadamente 50 % en peso, con respecto al peso total de la composición polimérica de poliolefina. En una realización, la composición polimérica de poliolefina puede incluir de aproximadamente 20 % en peso a aproximadamente 35 % en peso de la segunda composición polimérica y de aproximadamente 65 % en peso a aproximadamente 80 % en peso de la primera composición polimérica, con respecto al peso total de la composición polimérica de poliolefina.

Aplicaciones de uso final

La composición polimérica de poliolefina puede usarse para cualquier número de aplicaciones de uso final. La composición polimérica de poliolefina se puede usar sola o en combinación con uno o más de otros polímeros o materiales, mezclas de polímeros y similares, para producir una variedad de artículos de uso final. Dichos artículos de uso final incluyen, sin limitarse a, películas (por ejemplo, sopladas y coladas, opcionalmente, orientadas en MD y/o TD), productos basados en películas, celdas de película, membranas de película, películas de envoltura, componentes de pañales, láminas posteriores de pañales, envoltura doméstica, recipientes para la higiene personal, bolsas, bolsas verticales, revestimientos, geomembranas, películas de invernadero, bolsas, envases, composiciones de revestimiento de cables y alambres, artículos formados por técnicas de moldeo, por ejemplo, moldeo por inyección o por soplado, recubrimiento por extrusión, formación de espuma, fundición y combinaciones de los mismos. Los usos finales ilustrativos pueden incluir, aunque no de forma limitativa, películas, productos basados en película, láminas posteriores de pañales, envoltura doméstica, composiciones de revestimiento de alambre y cable, artículos formados por técnicas de moldeo, por ejemplo, moldeo por inyección o soplado, recubrimiento por extrusión, espumación, colada y combinaciones de los mismos. Los artículos de uso final también pueden incluir productos hechos de películas, por ejemplo, bolsas, envases y películas para la higiene personal, bolsas, productos médicos, tales como, por ejemplo, películas médicas y bolsas intravenosas (IV). Para usos finales que incluyen películas, cualquiera o ambas de las superficies de las películas pueden modificarse mediante técnicas de postformado conocidas y convencionales tales como descarga con efecto corona, tratamiento químico, tratamiento con llama, metalización y similares.

Las películas de uso final específico pueden incluir, por ejemplo, películas estirables. Las películas estirables ilustrativas o películas de tipo estirable pueden incluir, aunque no de forma limitativa, películas de adherencia estirable, películas de envoltura manual estirable y películas estirables a máquina. Otros tipos de películas pueden incluir, aunque no de forma limitativa, películas de alto stock, películas retráctiles, películas de envoltura retráctil, películas de invernadero, estratificados y películas estratificadas. Las películas se pueden preparar mediante cualquier técnica convencional conocida por los expertos en la técnica, tales como, por ejemplo, técnicas utilizadas para preparar películas sopladas, extrudidas y/o fundidas, estiradas y/o retráctiles (incluyendo aplicaciones retráctiles). El término "película estirable" se refiere a películas capaces de estirarse y aplicar una fuerza de agrupamiento e incluye películas estiradas en el momento de la aplicación, así como películas "pre-estiradas", es decir, películas que se proporcionan en una forma pre-estirada para su uso sin estiramiento adicional. Las películas pueden ser películas monocapa o películas multicapa.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos se proporcionan para proporcionar a los expertos en la técnica una exposición y descripción completas y no pretenden limitar el alcance de lo que los inventores consideran su invención.

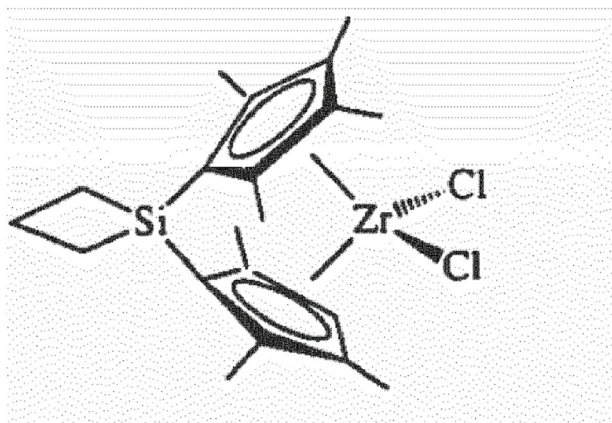
Métodos de prueba

El índice de fusión (MI, también denominado I₂) se mide según ASTM D1238 a 190 °C, bajo una carga de 2,16 kg salvo que se indique lo contrario. Las unidades para MI son g/10 min o dg/min.

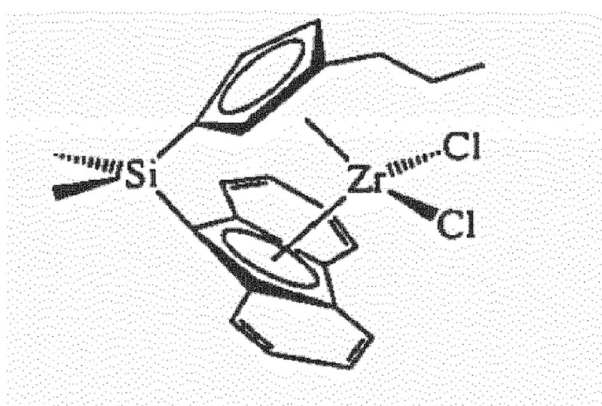
El índice de fusión de carga alta (HLM_I, también denominado I₂₁) es el caudal de fusión medido según ASTM D-1238 a 190 °C, bajo una carga de 21,6 kg. Las unidades para HLM_I son g/10 min o dg/min.

La relación del índice de fusión (MIR) es la relación del índice de fusión de alta carga al índice de fusión o I₂₁/I₂.

Dos catalizadores de metalloceno diferentes se cosoportaron o codepositaron sobre sílice con MAO para formar un sistema catalizador de metalloceno mixto activado. Los métodos para preparar el sistema catalizador y los materiales representativos se pueden encontrar en los ejemplos inventivos de las patentes US-6.388.115, US-6.800.704 y US-6.960.634. Los dos catalizadores de metalloceno están representados por las siguientes estructuras, Catalizador A y Catalizador B:



Catalizador A (157), y



Catalizador B (94).

El sistema catalizador como se ha descrito anteriormente se usó en varias polimerizaciones según las condiciones de proceso indicadas en la Tabla 1 utilizando reactores de planta piloto en fase gaseosa.

5

Tabla 1

Reactor	R124	R124	R124	G5	G5	Gt
Razón 57/094	2:1	3:1	3:1	3:1	4:1	5,7:1
Rx Press	300	300	300	350	350	350
C2 mol %	70	69	70	70	70	70
Temp. C	85	85	85	85	85	85
H2, ppm	475	609	713	951	1048	910
C6/C2	0,015	0,015	0,015	0,015	0,013	0,12
Tiempo de res., h	5,6	5,6	6	4,5	3,2	4,2
MI	0,3	0,5	0,7	2,1	2,0	1,7
MFR	50	60	55	31	39	39
Den	0,919	0,921	0,921	0,920	0,920	0,919
Prod, lb/lb	4933	4178	3948	3977	4032	4487

Tabla 2

10

	CAT A/ CAT B CoDeposit	CAT A/ CAT B CoDeposit	CAT A/ CAT B CoDeposit	CAT A/ CAT B CoDeposit	CAT A/ CAT B CoDeposit	CAT A/ CAT B CoDeposit	CAT A	CAT B
Comonomero	C6	C6	C6	C4	C4	C6	C6	C6
Relación del catalizador	3/1	3/1	4/1	4/1	5,7/1	5,7/1	--	--
Proceso	Gas	Gas	Gas	Gas	Gas	Gas	Gas	Gas
Densidad (g/cm3)	0,921	0,918	0,921	0,922	0,922	0,921	0,921	0,918
I2 (dg/min)	2,07	1,67	1,91	1,28	2,06	1,57	0,88	2,52
I21 (dg/min)	68	55	77	50	73	64	64	73

MIR	(I21/I2)	33	33	40	39	36	41	73	29
MS	(cN)	5,6	6,7	5,8	7,0	5,7	6,5	7,2	3,9
nMS	(cN)	7,2	7,9	7,3	7,6	7,3	7,5	6,9	6,0

Como se muestra en la Tabla 2 anterior, los ejemplos de sistemas catalizadores de metalloceno mixto producen polímeros que tienen un buen equilibrio de propiedades. Los ejemplos preparados a partir de un sistema catalizador de metalloceno mixto también muestran mejoras sobre sus componentes catalíticos individuales cuando se polimerizan por separado. Se necesita un buen equilibrio de propiedades para procesar una resina de manera efectiva. Por ejemplo, dos propiedades que tienen un impacto significativo en la procesabilidad de la resina son la relación de índice de fusión (MIR) y la resistencia a la fusión normalizada (nMS). Muchos catalizadores de metalloceno que se evalúan por su capacidad para producir resinas con buenas características de procesabilidad son capaces de potenciar MIR o la MS, pero no ambas. Por lo tanto, es beneficioso tener un método para utilizar estos sistemas catalizadores de metalloceno mixto que proporcionen resinas con un equilibrio de propiedades más efectivo.

Se ha demostrado que un sistema catalizador mixto compuesto por un componente de MIR alto y un componente de nMS alta puede producir una resina con un conjunto de propiedades más equilibrado y, por lo tanto, mejor procesabilidad global, que cualquiera de los componentes catalíticos por separado. Como se ha mostrado anteriormente, el catalizador A y el catalizador B pueden combinarse juntos para dar un sistema catalizador que produce una resina con un equilibrio de propiedades más favorable. Además, este método permite ajustar y optimizar el equilibrio de propiedades modificando la composición de catalizador según diferentes relaciones de catalizador y condiciones de proceso para adaptarse a aplicaciones de producto específicas.

Las expresiones, salvo que se indique lo contrario, “consiste esencialmente en” y “que consiste esencialmente en” no excluyen la presencia de otras etapas, elementos o materiales, se mencionen o no específicamente en esta memoria descriptiva, siempre que dichas etapas, elementos o materiales, no afecten a las características básicas y novedosas de la invención, adicionalmente, no excluyen impurezas y variaciones normalmente asociadas con los elementos y materiales usados.

REIVINDICACIONES

1. Un sistema catalizador que comprende el producto de la combinación de:

5 a) dos o más catalizadores de metalloceno, cada uno representado independientemente por la fórmula



10 en donde L^A y L^B son cada uno independientemente grupos ciclopentadienilo o heterociclopentadienilo sustituidos unidos a M mediante enlaces π , que contienen de uno a cinco grupos sustituyentes R, siendo cada R independientemente un radical seleccionado independientemente de grupos hidrocarbilo, hidrocarbilsililo o hidrocarbilvermilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, átomos de silicio o germanio, radicales hidrocarbilo, hidrocarbilsililo o hidrocarbilvermilo sustituidos donde uno o más átomos de hidrógeno están reemplazados por un radical halógeno, un radical amido, un radical fosfido, un radical alcoxi, un radical ariloxi, cualquiera de L^A o L^B puede ser un anillo ciclopentadienilo en el que al menos dos grupos R adyacentes están unidos entre sí y junto con los átomos de carbono a los que están unidos formando un sistema de anillos que tiene de 4 a 20 átomos de carbono que puede ser saturado, parcialmente insaturado o aromático, y sustituido o no sustituido, y los ligandos L^A y L^B están covalentemente unidos entre sí a través de un grupo de unión del grupo 14; L_{Ci} es un ligando no oxidante neutro opcional que tiene un enlace dativo con M, i es igual a 0 a 3; M es un metal de transición de grupo 3-6; y A y D son independientemente ligandos lábiles monoaniónicos, opcionalmente unidos con puente entre sí o L^A o L^B , estando cada uno unido a M mediante un enlace σ ;

25 en donde el sistema catalizador comprende un primer catalizador de metalloceno que tiene L^A con al menos un sustituyente de tipo hidrocarbilo, hidrocarbilsililo o hidrocarbilvermilo C_3 o mayor y un segundo catalizador de metalloceno que tiene al menos uno de L^A o L^B con solo sustituyentes de metilhidrocarbilo;

30 en donde, para el primer catalizador de metalloceno, L^A es un grupo ciclopentadienilo sustituido y L^B es un grupo fluorenilo no sustituido;

en donde, para el segundo catalizador de metalloceno, L^A y L^B son grupos ciclopentadienilo sustituidos que tienen tres o cuatro sustituyentes metilo;

35 b) al menos un activador; y
c) opcionalmente, al menos un soporte.

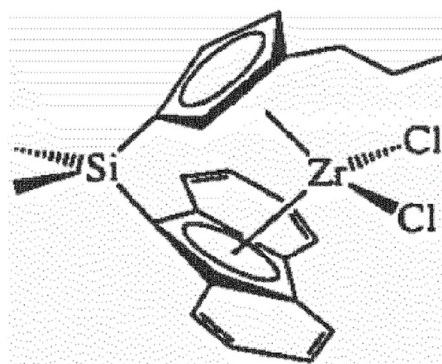
2. El sistema catalizador de la reivindicación 1, en donde, para el primer catalizador de metalloceno, L^A y L^B están sustituidos asimétricamente en el sentido de que el número o tipo de sustituyentes en los anillos son diferentes.

3. El sistema catalizador de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde, para el primer catalizador de metalloceno y/o el segundo catalizador de metalloceno, el metal es Zr o Hf, y el grupo de unión comprende Si.

45 4. El sistema catalizador de una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en donde, para el segundo catalizador de metalloceno, el grupo de unión comprende Si y una estructura de anillo de tipo hidrocarbilo.

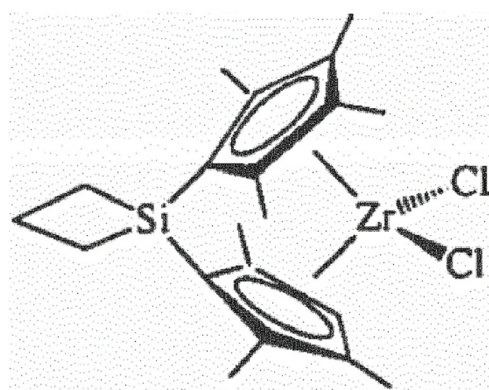
5. El sistema catalizador de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde los ligandos lábiles comprenden al menos dos átomos de halógeno o al menos dos grupos metilo.

50 6. El sistema catalizador de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el primer catalizador de metalloceno está representado por la fórmula:



7. El sistema catalizador de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el segundo catalizador de metaloceno está representado por la fórmula:

5



8. El sistema catalizador de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el al menos un soporte está presente y el primer catalizador de metaloceno y el segundo catalizador de metaloceno están dispuestos sobre el mismo al menos un soporte.

10

9. El sistema catalizador de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el al menos un activador comprende un alumoxano, un alquilo de aluminio o un activador ionizante.

10. Un proceso de polimerización para la producción de una composición de poliolefina que comprende poner en contacto el sistema catalizador de una cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en condiciones polimerizables con etileno y, opcionalmente, uno o más comonómeros de α -olefina C_3 - C_{10} para producir la composición de poliolefina.

15