(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 808 108**

(51) Int. CI.:

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: **12.03.2015 PCT/US2015/020079**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **17.09.2015 WO15138673**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.03.2015 E 15714066 (6)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.05.2020 EP 3116923**

(54) Título: **Polímeros con dureza y ESCR mejoradas para aplicaciones de moldeo por soplado de piezas grandes**

(30) Prioridad:

12.03.2014 US 201414205422

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.02.2021

(73) Titular/es:

CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY LP (100.0%)
10001 Six Pines Drive
The Woodlands, Texas 77380, US

(72) Inventor/es:

HLAVINKA, MARK L;
YANG, QING;
INN, YONGWOO;
WHITTE, WILLIAM M;
RATHMAN, JOHN R;
SECORA, STEVEN J. y
HERT, DANIEL G

(74) Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

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

Polímeros con dureza y ESCR mejoradas para aplicaciones de moldeo por soplado de piezas grandes

Antecedentes de la invención

Las poliolefinas, tales como el homopolímero de polietileno de alta densidad (HDPE) y el copolímero de polietileno de baja densidad lineal (LLDPE), pueden producirse mediante el uso de varias combinaciones de sistemas catalíticos y procedimientos de polimerización. Los sistemas catalíticos a base de cromo pueden producir, por ejemplo, polímeros de olefina que tienen buena procesabilidad por extrusión y resistencia a la fusión del polímero, típicamente debido a su amplia distribución de peso molecular (MWD).

En algunas aplicaciones de uso final, puede ser beneficioso tener una procesabilidad y resistencia a la fusión similar a la de un polímero de olefina producido a partir de un sistema catalítico a base de cromo, así como también mejoras en la dureza, resistencia al impacto y resistencia al agrietamiento por tensión ambiental (ESCR) a densidades de polímero equivalentes o más altas. En consecuencia, es a estos fines a los que se dirige la presente invención.

Resumen de la invención

Se proporciona este resumen para introducir una selección de conceptos de forma simplificada que se describen más a fondo a continuación en la descripción detallada. Este resumen no pretende identificar las características necesarias o esenciales del objeto reivindicado. Tampoco se pretende que este resumen limite el alcance del objeto reivindicado.

La presente invención se refiere generalmente a nuevas composiciones catalíticas y a métodos para usar las composiciones catalíticas para polimerizar olefinas, a las resinas poliméricas producidas mediante el uso de dichas composiciones catalíticas, y a los artículos producidos mediante el uso de estas resinas poliméricas. En particular, los aspectos de la presente invención se dirigen a composiciones catalíticas que emplean dos componentes catalíticos de metaloceno. El primer componente catalítico puede comprender un compuesto de metaloceno no puenteado, por ejemplo, un compuesto de metaloceno no puenteado a base de zirconio o hafnio que contiene dos grupos ciclopentadienilo, dos grupos indenilo o un grupo ciclopentadienilo y uno indenilo. El segundo componente catalítico puede comprender un compuesto de metaloceno puenteado, por ejemplo, un compuesto de metaloceno puenteado a base de zirconio o hafnio con un grupo ciclopentadienilo y un grupo fluorenilo y con un sustituyente alquenilo en el grupo formador de puentes y/o en el grupo ciclopentadienilo. Dichas composiciones catalíticas pueden usarse para producir, por ejemplo, copolímeros a base de etileno para una variedad de aplicaciones de uso final, tales como el moldeo por soplado de piezas grandes.

La presente invención también contempla y abarca procedimientos de polimerización de olefinas. Dichos procedimientos pueden comprender poner en contacto una composición catalítica con un monómero de olefina y, opcionalmente, un comonómero de olefina en condiciones de polimerización para producir un polímero de olefina. Generalmente, la composición catalítica empleada puede comprender cualquiera de los compuestos de metaloceno (no puenteados) del componente catalítico I, cualquiera de los compuestos de metaloceno (puenteados) del componente catalítico II y cualquiera de los activadores y cocatalizadores opcionales descritos en la presente descripción. Por ejemplo, pueden utilizarse compuestos de organoaluminio en las composiciones catalíticas y/o en los procedimientos de polimerización.

Los polímeros producidos a partir de la polimerización de olefinas, lo que da como resultado homopolímeros, copolímeros, terpolímeros, etc., pueden usarse para producir varios artículos de fabricación. De acuerdo con la invención, un polímero a base de etileno tiene una densidad mayor que o igual a aproximadamente 0,945 g/cm^3, un índice de fusión a carga alta (HLMI) en un intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 25 g/10 min, un peso molecular promedio en peso (Mw) en un intervalo de aproximadamente 300 000 a aproximadamente 800 000 g/mol, un peso molecular promedio en número (Mn) en un intervalo de aproximadamente 20 000 a aproximadamente 60 000 g/mol, y una relación de Mw/Mn en un intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 22, y en donde el polímero de etileno tiene una viscosidad a cizallamiento cero en un intervalo de aproximadamente 1x10^6 a aproximadamente 1x10^9 Pa-seg. Estos polímeros, en otros aspectos, pueden caracterizarse por bajos niveles de ramificaciones de cadena larga (LCB), y/o una distribución inversa de comonómeros, y/o una distribución de peso molecular bimodal, y/o alta resistencia al impacto, y/o un excelente rendimiento de moldeo por soplado y procesabilidad.

Tanto el resumen anterior como la siguiente descripción detallada proporcionan ejemplos y son solo explicativos. En consecuencia, el resumen anterior y la siguiente descripción detallada no deben considerarse restrictivos. Además, pueden proporcionarse características o variaciones adicionales a lo establecido en la presente descripción. Por ejemplo, determinados aspectos y realizaciones pueden dirigirse a diversas combinaciones y subcombinaciones de características descritas en la descripción detallada.

Breve descripción de las figuras

La **Figura 1** presenta una gráfica de las distribuciones de peso molecular de los polímeros de los Ejemplos 2-5.
La **Figura 2** presenta un gráfico de las distribuciones de peso molecular de los polímeros de los Ejemplos 1 y 6-8.
La **Figura 3** presenta un gráfico de reología dinámica (viscosidad frente a frecuencia) a 190 °C para los polímeros de los Ejemplos 1 y 3-5.
La **Figura 4** presenta un gráfico de reología dinámica (viscosidad frente a frecuencia) a 190 °C para los polímeros de los Ejemplos 1 y 6-8.
La **Figura 5** presenta una gráfica del radio de giro frente al peso molecular para un estándar lineal y los polímeros de los Ejemplos 4, 5 y 7.

Definiciones

Para definir de forma más clara los términos usados en la presente descripción, se proporcionan las siguientes definiciones. A menos que se indique lo contrario, las siguientes definiciones son aplicables a esta descripción. Si un término se usa en esta descripción, pero no se define específicamente en la presente descripción, puede aplicarse la definición de IUPAC Compendium of Chemical Terminology, 2a Edición (1997), siempre y cuando esa definición no contradiga cualquier otra descripción o definición aplicada en la presente descripción, o haga que cualquier reivindicación a la que se aplique dicha definición resulte indefinida o no permitida. En la medida en la que cualquier definición o uso proporcionado por cualquier documento que se incorpore en la presente descripción como referencia contradiga la definición o el uso proporcionado en la presente descripción, regirán la definición o el uso proporcionado en la presente descripción.

Aunque en la presente descripción se describen composiciones y métodos en términos de “que comprenden” varios componentes o etapas, las composiciones y los métodos también pueden “consistir esencialmente en” o “consistir en” los diversos componentes o etapas, a menos que se indique de cualquier otra manera. Por ejemplo, una composición catalítica consistente con los aspectos de la presente invención puede comprender; alternativamente, puede consistir esencialmente en; o alternativamente, puede consistir en; (i) componente catalítico I, (ii) componente catalítico II, (iii) un activador y (iv) opcionalmente, un co-catalizador.

Los términos "un", "una", "el", "la", etc., están destinados a incluir las alternativas plurales, por ejemplo, al menos uno, a menos que se especifique lo contrario. Por ejemplo, la descripción de "un soporte activador" o "un compuesto de metaloceno" pretende abarcar uno, o mezclas o combinaciones de más de un soporte activador o compuesto de metaloceno, respectivamente, a menos que se especifique de cualquier otra manera.

En general, los grupos de elementos se indican con el uso del esquema de numeración indicado en la versión de la tabla periódica de elementos publicada en Chemical and Engineering News, 63(5), 27, 1985. En algunos casos, puede indicarse un grupo de elementos con un nombre común asignado al grupo; por ejemplo, metales alcalinos para los elementos del Grupo 1, metales alcalinotérreos para los elementos del Grupo 2, metales de transición para los elementos de los Grupos 3 a 12 y halógenos o haluros para los elementos del Grupo 17.

Se pretende también que, para cualquier compuesto particular descrito en la presente descripción, el nombre o la estructura general presentados abarque todos los isómeros estructurales, los isómeros conformacionales y los estereoisómeros que puedan plantearse a partir de un conjunto de sustituyentes particular, a menos que se indique lo contrario. Así, una referencia general a un compuesto incluye todos los isómeros estructurales, a menos que se indique explícitamente lo contrario; por ejemplo, una referencia general a pentano incluye: n-pentano, 2-metilbutano y 2,2-dimetilpropano, mientras que una referencia general a un grupo butilo incluye: un grupo n-butilo, un grupo sec-butilo, un grupo isobutilo y un grupo terc-butilo. De manera adicional, la referencia a un nombre o estructura general abarca todos los enantiómeros, diastereómeros y otros isómeros ópticos en formas enantioméricas o racémicas, así como mezclas de estereoisómeros, en la medida que lo permita o requiera el contexto. Para cualquier nombre o fórmula particular que se presenta, cualquier nombre o fórmula general presentados también abarca todos los isómeros conformacionales, regioisómeros y estereoisómeros que puedan plantearse a partir de un conjunto particular de sustituyentes.

El término "sustituido", cuando se usa para describir un grupo, por ejemplo, cuando se hace referencia a un análogo sustituido de un grupo particular, pretende describir cualquier resto distinto de hidrógeno que reemplace formalmente un hidrógeno en ese grupo y no se pretende que sea limitante. También se puede hacer referencia en la presente descripción a un grupo o a grupos como "no sustituido(s)" o con términos equivalentes, tales como "sin sustituir", los cuales hacen referencia al grupo original en el que el resto distinto de hidrógeno no reemplaza un hidrógeno dentro de ese grupo. A menos que se especifique lo contrario, se pretende que "sustituido" no sea limitativo e incluya sustituyentes inorgánicos o sustituyentes orgánicos, como lo comprende un experto en la técnica.

El término "hidrocarburo", siempre que se use en esta memoria descriptiva y en las reivindicaciones, hace referencia a un compuesto que contiene solamente carbono e hidrógeno. Pueden utilizarse otros identificadores para indicar la presencia de grupos particulares en el hidrocarburo (por ejemplo, un hidrocarburo halogenado indica la presencia de uno o más átomos de halógeno para reemplazar una cantidad equivalente de átomos de hidrógeno en el hidrocarburo). El término "grupo hidrocarbilo" se usa en la presente descripción según la definición especificada por la IUPAC: un grupo univalente formado por la eliminación de un átomo de hidrógeno de un hidrocarburo (esto es, un grupo que

contiene solo carbono e hidrógeno). Ejemplos no limitativos de grupos hidrocarbilo incluyen grupos alquilo, alquenilo, arilo y aralquilo, entre otros grupos.

El término "polímero" se usa en la presente descripción genéricamente para incluir homopolímeros, copolímeros, terpolímeros de olefina, etc. Un copolímero se deriva de un monómero de olefina y un comonómero de olefina, mientras que un terpolímero se deriva de un monómero de olefina y dos comonómeros de olefina. De acuerdo con esto, "polímero" abarca copolímeros, terpolímeros, etc. derivados de cualquier monómero y comonómero(s) de olefina descritos en la presente descripción. De manera similar, un polímero de etileno incluiría homopolímeros de etileno, copolímeros de etileno, terpolímeros de etileno y similares. Como un ejemplo, un copolímero de olefina, tal como un copolímero de etileno, puede derivarse de etileno y un comonómero, tal como 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno. Si el monómero y el comonómero fueron etileno y 1-hexeno, respectivamente, el polímero resultante puede categorizarse como un copolímero de etileno/1-hexeno.

De manera similar, el alcance del término "polimerización" incluye homopolimerización, copolimerización, terpolimerización, etc. Por lo tanto, un proceso de copolimerización puede involucrar poner en contacto un monómero de olefina (por ejemplo, etileno) y un comonómero de olefina (por ejemplo, 1-hexeno) para producir un copolímero.

El término "cocatalizador" se usa en general en la presente descripción para referirse a compuestos tales como compuestos de aluminoxano, compuestos de organoboro u organoborato, compuestos iónicos ionizantes, compuestos de organoaluminio, compuestos de organozinc, compuestos de organomagnesio, compuestos de organolitio y similares, que pueden constituir un componente de una composición catalítica, cuando se use, por ejemplo, además de un soporte activador. El término "co-catalizador" se usa sin tener en cuenta la función real del compuesto o cualquier mecanismo químico por el que pueda operar el compuesto.

Los términos "óxido sólido tratado químicamente", "compuesto de óxido sólido tratado" y similares, se usan en la presente descripción para indicar un óxido inorgánico sólido de porosidad relativamente alta, que puede presentar comportamiento de ácido de Lewis o de ácido de Brønsted y que ha sido tratado con un componente electroaceptor, típicamente un anión, y que se calcina. El componente electroaceptor es típicamente un compuesto fuente de aniones electroaceptores. Así, el óxido sólido tratado químicamente puede comprender un producto de contacto calcinado de al menos un óxido sólido con al menos un compuesto fuente de aniones electroaceptores. Típicamente, el óxido sólido tratado químicamente comprende al menos un compuesto de óxido sólido ácido. El "soporte activador" de la presente invención puede ser un óxido sólido tratado químicamente. Los términos "soporte" y "soporte activador" no se usan para insinuar que estos componentes sean inertes y no se debería interpretar que dichos componentes sean componentes inertes de la composición catalítica. El término "activador", como se usa en la presente descripción, se refiere generalmente a una sustancia que puede convertir un componente de metaloceno en un catalizador que puede polimerizar olefinas o convertir un producto de contacto de un componente de metaloceno y un componente que proporcione un ligando activable (por ejemplo, un alquilo, un hidruro) al metaloceno, cuando el compuesto de metaloceno no comprenda ya dicho ligando, en un catalizador que pueda polimerizar olefinas. Este término se usa sin tener en cuenta el mecanismo de activación real. Los activadores ilustrativos incluyen soportes activadores, aluminoxanos, compuestos de organoboro u organoborato, compuestos iónicos ionizantes y similares. Los aluminoxanos, los compuestos de organoboro u organoborato y los compuestos iónicos ionizantes se refieren en general como activadores si se usan en una composición catalítica en la que no hay un soporte activador. Si la composición catalítica contiene un soporte activador, entonces el aluminoxano, organoboro u organoborato y los materiales iónicos ionizantes se refieren como cocatalizadores.

El término "metaloceno", tal como se usa en la presente descripción, describe compuestos que comprenden al menos una porción tipo η^3 a η^5-cicloalcadienilo, en donde las porciones η^3 a η^5-cicloalcadienilo incluyen ligandos ciclopentadienilo, ligandos indenilo, ligandos fluorenilo y similares, incluyendo derivados o análogos parcialmente saturados o sustituidos de cualquiera de estos. Los posibles sustituyentes en estos ligandos pueden incluir H, por lo tanto, esta invención comprende ligandos tales como tetrahidroindenilo, tetrahidrofluorenilo, octahidrofluorenilo, indenilo parcialmente saturado, fluorenilo parcialmente saturado, indenilo parcialmente saturado sustituido, fluorenilo parcialmente saturado sustituido y similares. En algunos contextos, se puede hacer referencia al metaloceno simplemente como el "catalizador", en la misma forma que se puede usar el término "cocatalizador" en la presente descripción para hacer referencia, por ejemplo, a un compuesto de organoaluminio.

Los términos "composición catalítica", "mezcla catalítica", "sistema catalítico" y similares, no dependen del producto o composición real que resulta del contacto o la reacción de los componentes iniciales de la composición/mezcla/sistema catalítico descrito o reivindicado, la naturaleza del sitio catalítico activo o el destino del cocatalizador, el(los) compuesto(s) de metaloceno, o el activador (por ejemplo, soporte activador), después de combinar estos componentes. Por lo tanto, los términos "composición catalítica", "mezcla catalítica", "sistema catalítico", y similares, abarcan los componentes de partida iniciales de la composición, así como cualquier producto(s) que pueda(n) resultar de poner en contacto estos componentes de partida iniciales y esto incluye composiciones o sistemas catalíticos tanto homogéneos como heterogéneos. Los términos "composición catalítica", "mezcla catalítica", "sistema catalítico", y similares se pueden usar de forma indistinta en esta descripción.

El término "producto de contacto" se usa en la presente descripción para describir composiciones en donde los componentes se ponen en contacto en cualquier orden, de cualquier forma y durante cualquier período de tiempo. Por ejemplo, se pueden poner en contacto los componentes mediante combinación o mezcla. Además, el contacto de cualquier componente puede producirse en presencia o en ausencia de cualquier otro componente de las composiciones descritas en la presente descripción. Pueden combinarse componentes o materiales adicionales mediante cualquier método adecuado. Además, el término "producto de contacto" incluye mezclas, combinaciones, disoluciones, suspensiones, productos de reacción y similares, o combinaciones de los mismos. Aunque "producto de contacto" puede incluir productos de reacción, no se requiere que los componentes respectivos reaccionen entre sí. De manera similar, el término "poner en contacto" se usa en la presente descripción para hacer referencia a materiales que se pueden combinar, mezclar, suspender, disolver, hacer reaccionar, tratar, o de otro modo poner en contacto de alguna otra manera.

Aunque se pueden usar cualesquiera métodos, dispositivos y materiales similares o equivalentes a los descritos en la presente descripción en la práctica o ensayo de la invención, se describen en la presente descripción los métodos, dispositivos y materiales típicos.

Todas las publicaciones y patentes mencionadas en la presente descripción se incorporan en la presente descripción mediante esta referencia con el fin de describir y divulgar, por ejemplo, las construcciones y las metodologías descritas en las publicaciones que se podrían utilizar en relación con la presente invención descrita. Las publicaciones discutidas en el texto se proporcionan solamente para su descripción previa a la fecha de presentación de la presente solicitud. Nada en la presente descripción debe interpretarse como admisión de que los inventores no estén autorizados para anteceder tal descripción en virtud de la invención previa.

Los solicitantes describen varios tipos de intervalos en la presente invención. Cuando los solicitantes describen o reivindican un intervalo de cualquier tipo, la intención de los solicitantes es describir o reivindicar individualmente cada número posible que dicho intervalo pueda comprender de forma razonable, lo que incluye los extremos del intervalo, así como cualesquier sub-intervalo y combinaciones de sub-intervalos comprendidos en el mismo. Por ejemplo, cuando los solicitantes describen o reivindican una porción química con una cantidad determinada de átomos de carbono, la intención de los solicitantes es describir o reivindicar individualmente cada número posible que dicho intervalo pudiera comprender, consistente con la descripción en la presente descripción. Por ejemplo, la descripción de que una porción es un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18}, o, en otros términos, un grupo hidrocarbilo con 1 a 18 átomos de carbono, tal como se utiliza en la presente descripción, hace referencia a una porción que puede tener 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17 o 18 átomos de carbono, así como cualquier intervalo entre estos dos números (por ejemplo, un grupo hidrocarbilo C_1 a C_8) y también incluye cualquier combinación de intervalos entre estos dos números (por ejemplo, un grupo hidrocarbilo C_2 a C_4 y C_{12} a C_{16}).

De manera similar, otro ejemplo representativo resulta del peso molecular máximo (Mp) de un polímero de olefina producido en un aspecto de esta invención. Al describir que el Mp puede estar en un intervalo de aproximadamente 50 000 a aproximadamente 130 000 g/mol, los solicitantes pretenden indicar que el Mp puede tener cualquier peso molecular en el intervalo y, por ejemplo, puede ser igual a aproximadamente 50 000, aproximadamente 60 000, aproximadamente 70 000, aproximadamente 80 000, aproximadamente 90 000, aproximadamente 100 000, aproximadamente 110 000, aproximadamente 120 000 o aproximadamente 130 000 g/mol. Adicionalmente, el Mp puede estar dentro de cualquier intervalo de aproximadamente 50 000 a aproximadamente 130 000 (por ejemplo, de aproximadamente 60 000 a aproximadamente 80 000), y esto también incluye cualquier combinación de intervalos entre aproximadamente 50 000 y aproximadamente 130 000 (por ejemplo, el Mp puede estar en un intervalo de aproximadamente 52 000 a aproximadamente 75 000 o de aproximadamente 90 000 a aproximadamente 125 000). Asimismo, todos los otros intervalos descritos en la presente descripción se deberían interpretar de forma similar a estos ejemplos.

Los solicitantes se reservan el derecho de plantear como excepciones o excluir cualquiera de los miembros individuales de cualquier grupo dado, incluyendo cualquiera de los sub-intervalos o combinaciones de sub-intervalos en el grupo, que es posible reivindicar de acuerdo con un intervalo o en cualquier forma similar, si por cualquier razón los solicitantes decidieran no reivindicar la descripción en su totalidad, por ejemplo, para tener en cuenta una referencia que los solicitantes podrían haber desconocido al momento de presentar la solicitud. Además, los solicitantes se reservan el derecho de plantear como excepciones o excluir cualquier de los sustituyentes, análogos, compuestos, ligandos, estructuras individuales, o grupos de los mismos, o cualquiera de los miembros de un grupo reivindicado, si por cualquier razón los solicitantes decidieran no reivindicar la descripción en su totalidad, por ejemplo, para tener en cuenta una referencia que los solicitantes podrían haber desconocido al momento de presentar la solicitud.

Descripción detallada de la invención

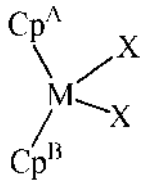
La presente invención se dirige generalmente a resinas poliméricas y artículos producidos mediante el uso de estas resinas poliméricas. En particular, la presente descripción se refiere a composiciones catalíticas que contienen dos componentes de metaloceno, a procesos de polimerización que utilizan tales composiciones catalizadoras, y a los polímeros de olefina resultantes producidos a partir de los procesos de polimerización.

Componente catalítico I

El componente catalítico I puede comprender un compuesto de metaloceno no puenteado a base de zirconio o hafnio y/o un compuesto de metaloceno no puenteado dinuclear a base de zirconio y/o hafnio. En un aspecto, por ejemplo, el componente catalítico I puede comprender un compuesto de metaloceno no puenteado a base de zirconio o hafnio que contiene dos grupos ciclopentadienilo, dos grupos indenilo o un grupo ciclopentadienilo y uno indenilo. En otro aspecto, el componente catalítico I puede comprender un compuesto de metaloceno no puenteado a base de zirconio o hafnio que contiene dos grupos ciclopentadienilo. En otro aspecto, el componente catalítico I puede comprender un compuesto de metaloceno no puenteado a base de zirconio p hafnio que contiene dos grupos indenilo. Todavía en otro aspecto, el componente catalítico I puede comprender un compuesto de metaloceno no puenteado a base de zirconio o hafnio que contiene grupo ciclopentadienilo y uno indenilo.

En algunos aspectos, el componente catalítico I puede comprender un compuesto de metaloceno no puenteado a base de zirconio que contiene dos grupos ciclopentadienilo, dos grupos indenilo, o un grupo ciclopentadienilo y uno indenilo, mientras que en otros aspectos, el componente catalítico I puede comprender un compuesto de metaloceno no puenteado dinuclear con un grupo de enlace alquenilo.

El componente catalítico I puede comprender, en aspectos particulares de esta invención, un compuesto de metaloceno no puenteado que tiene la fórmula (I):



(I).

En la fórmula (I), M, Cp^A, Cp^B y cada X son elementos independientes del compuesto de metaloceno no puenteado. En consecuencia, puede describirse el compuesto de metaloceno no puenteado de fórmula (I) con el uso de cualquier combinación de M, Cp^A, Cp^B y X descrita en la presente descripción.

A menos que se especifique de cualquier otra manera, la Fórmula (I) anterior, cualesquiera de las otras fórmulas estructurales descritas en la presente descripción y cualquier complejo, compuesto o especies de metaloceno descritos en la presente descripción no se diseñan para mostrar la estereoquímica o la ubicación isomérica de las diferentes porciones (por ejemplo, no se pretende que estas fórmulas exhiban isómeros cis o trans, o los diastereómeros R o S), aunque dichas fórmulas y/o estructuras contemplan y abarcan dichos compuestos.

De acuerdo con aspectos de esta invención, el metal en la Fórmula (I), M, puede ser Ti, Zr o Hf. En un aspecto, por ejemplo, M puede ser Zr o Hf, mientras que en otro aspecto M puede ser Ti; alternativamente, M puede ser Zr; o alternativamente, M puede ser Hf.

Cada X en la Fórmula (I) puede ser independientemente un ligando monoaniónico. En algunos aspectos, los ligandos monoaniónicos adecuados pueden incluir, pero sin limitarse a, H (hidruro), BH_4, un haluro, un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{36}, un grupo hidrocarboxi C_1 a C_{36}, un grupo hidrocarbilaminilo C_1 a C_{36}, un grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_{36}, un grupo hidrocarbilaminilsililo C_1 a C_{36}, $-OBR^1{}_2$, u $-OSO_2R^1$ en donde R^1 es un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{36}. Se contempla que cada X pueda ser o bien el mismo o un ligando monoaniónico diferente.

En un aspecto, cada X puede ser independientemente: H, BH_4, un haluro (por ejemplo, F, Cl, Br, etc.), un grupo hidrocarbilo c_1 a C_{18}, un grupo hidrocarboxi C_1 a C_{18}, un grupo hidrocarbilaminilo C_1 a C_{18}, un grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_{18} o un grupo hidrocarbilaminilsililo C_1 a C_{18}. Alternativamente, cada X puede ser independientemente: H, BH_4, un haluro, $OBR^1{}_2$ u OSO_2R^1, en donde R^1 es un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18}. En otro aspecto, cada X puede ser independientemente: H, BH_4, un haluro, un grupo hidrocarbilo c_1 a C_{12}, un grupo hidrocarboxi C_1 a C_{12}, un grupo hidrocarbilaminilo C_1 a C_{12}, un grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_{12}, un grupo hidrocarbilaminilsililo C_1 a C_{12}, $OBR^1{}_2$ u OSO_2R^1, en donde R^1 es un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{12}. En otro aspecto, cada X puede ser independientemente: H, BH_4, un haluro, un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{10}, un grupo hidrocarboxi C_1 a C_{10}, un grupo hidrocarbilaminilo C_1 a C_{10}, un grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_{10}, un grupo hidrocarbilaminilsililo C_1 a C_{10}, $OBR^1{}_2$ u OSO_2R^1, en donde R^1 es un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{10}. En otro aspecto más, cada X puede ser independientemente H, BH_4, un haluro, un grupo hidrocarbilo C_1 a C_8, un grupo hidrocarboxi C_1 a C_8, un grupo hidrocarbilaminilo C_1 a C_8, un grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_8, un grupo hidrocarbilaminilsililo C_1 a C_8, $OBR^1{}_2$ u OSO_2R^1, en donde R^1 es un grupo hidrocarbilo C_1 a C_8. Todavía en otro aspecto, cada X puede ser independientemente un haluro o un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18}. Por ejemplo, X puede ser Cl.

El grupo hidrocarbilo que puede ser un X en la Fórmula (I) puede ser un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{36}, que incluye, pero no se limita a, un grupo alquilo C_1 a C_{36}, un grupo alquenilo C_2 a C_{36}, un grupo cicloalquilo C_4 a C_{36}, un grupo arilo C_6

a C_{36} o un grupo aralquilo C_7 a C_{36}. Por ejemplo, cada X puede ser independientemente un grupo alquilo C_1 a C_{18}, un grupo alquenilo C_2 a C_{18}, un grupo cicloalquilo C_4 a C_{18}, un grupo arilo C_6 a C_{18} o un grupo aralquilo C_7 a C_{18}; alternativamente, cada X puede ser independientemente un grupo alquilo C_1 a C_{12}, un grupo alquenilo C_2 a C_{12}, un grupo cicloalquilo C_4 a C_{12}, un grupo arilo C_6 a C_{12} o un grupo aralquilo C_7 a C_{12}; alternativamente, cada X puede ser independientemente un grupo alquilo C_1 a C_{10}, un grupo alquenilo C_2 a C_{10}, un grupo cicloalquilo C_4 a C_{10}, un grupo arilo C_6 a C_{10} o un grupo aralquilo C_7 a C_{10}; o alternativamente, cada X puede ser independientemente un grupo alquilo C_1 a C_5, un grupo alquenilo C_2 a C_5, un grupo cicloalquilo C_5 a C_8, un grupo arilo C_6 a C_8 o un grupo aralquilo C_7 a C_8.

En consecuencia, en algunos aspectos, el grupo alquilo que puede ser un X en la Fórmula (I) puede ser un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo, un grupo pentilo, un grupo hexilo, un grupo heptilo, un grupo octilo, un grupo nonilo, un grupo decilo, un grupo undecilo, un grupo dodecilo, un grupo tridecilo, un grupo tetradecilo, un grupo pentadecilo, un grupo hexadecilo, un grupo heptadecilo o un grupo octadecilo; o alternativamente, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo, un grupo pentilo, un grupo hexilo, un grupo heptilo, un grupo octilo, un grupo nonilo o un grupo decilo. En algunos aspectos, el grupo alquilo que puede ser un X en la Fórmula (I) puede ser un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo, un grupo isobutilo, un grupo sec-butilo, un grupo terc-butilo, un grupo n-pentilo, un grupo isopentilo, un grupo sec-pentilo o un grupo neopentilo; alternativamente, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo isopropilo, un grupo terc-butilo o un grupo neopentilo; alternativamente, un grupo metilo; alternativamente, un grupo etilo; alternativamente, un grupo n-propilo; alternativamente, un grupo isopropilo; alternativamente, un grupo terc-butilo; o alternativamente, un grupo neopentilo.

Los grupos alquenilo adecuados que pueden ser un X en la Fórmula (I) pueden incluir, pero no se limitan a, un grupo etenilo, un grupo propenilo, un grupo butenilo, un grupo pentenilo, un grupo hexenilo, un grupo heptenilo, un grupo octenilo, un grupo nonenilo, un grupo decenilo, un grupo undecenilo, un grupo dodecenilo, un grupo tridecenilo, un grupo tetradecenilo, un grupo pentadecenilo, un grupo hexadecenilo, un grupo heptadecenilo o un grupo octadecenilo. Dichos grupos alquenilo pueden ser lineales o ramificados y el doble enlace se puede localizar en cualquier parte de la cadena. En un aspecto, cada X en la Fórmula (I) puede ser independientemente un grupo etenilo, un grupo propenilo, un grupo butenilo, un grupo pentenilo, un grupo hexenilo, un grupo heptenilo, un grupo octenilo, un grupo nonenilo o un grupo decenilo, mientras en otro aspecto, cada X en la Fórmula (I) puede ser independientemente un grupo etenilo, un grupo propenilo, un grupo butenilo, un grupo pentenilo o un grupo hexenilo. Por ejemplo, un X puede ser un grupo etenilo; alternativamente, un grupo propenilo; alternativamente, un grupo butenilo; alternativamente, un grupo pentenilo; o alternativamente, un grupo hexenilo. En incluso otro aspecto, un X puede ser un grupo alquenilo terminal, tal como un grupo alquenilo terminal C_3 a C_{18}, un grupo alquenilo terminal C_3 a C_{12} o un grupo alquenilo terminal C_3 a C_8. Grupos alquenilo terminales ilustrativos pueden incluir, pero no se limitan a, un grupo prop-2-en-1-ilo, un grupo bute-3-en-1-ilo, un grupo pent-4-en-1-ilo, un grupo hex-5-en-1-ilo, un grupo hept-6-en-1-ilo, un grupo octe-7-en-1-ilo, un grupo non-8-en-1-ilo, un grupo dece-9-en-1-ilo, y así sucesivamente.

Cada X en la Fórmula (I) puede ser un grupo cicloalquilo, que incluye, pero no se limita a, un grupo ciclobutilo, un grupo ciclobutilo sustituido, un grupo ciclopentilo, un grupo ciclopentilo sustituido, un grupo ciclohexilo, un grupo ciclohexilo sustituido, un grupo cicloheptilo, un grupo cicloheptilo sustituido, un grupo ciclooctilo o un grupo ciclooctilo sustituido. Por ejemplo, un X en la Fórmula (I) puede ser un grupo ciclopentilo, un grupo ciclopentilo sustituido, un grupo ciclohexilo o un grupo ciclohexilo sustituido. Por otra parte, cada X en la Fórmula (I) puede ser independientemente un grupo ciclobutilo o un grupo ciclobutilo sustituido; alternativamente, un grupo ciclopentilo o un grupo ciclopentilo sustituido; alternativamente, un grupo ciclohexilo o un grupo ciclohexilo sustituido; alternativamente, un grupo cicloheptilo o un grupo cicloheptilo sustituido; alternativamente, un grupo ciclooctilo o un grupo ciclooctilo sustituido; alternativamente, un grupo ciclopentilo; alternativamente, un grupo ciclopentilo sustituido; alternativamente, un grupo ciclohexilo; o alternativamente, un grupo ciclohexilo sustituido. En la presente descripción se describen independientemente sustituyentes que pueden usarse para el grupo cicloalquilo sustituido y pueden usarse sin limitación para describir adicionalmente el grupo cicloalquilo sustituido que puede ser un X en la Fórmula (I).

En algunos aspectos, el grupo arilo que puede ser un X en la Fórmula (I) puede ser un grupo fenilo, un grupo fenilo sustituido, un grupo naftilo o un grupo naftilo sustituido. En un aspecto, el grupo arilo puede ser un grupo fenilo o un grupo fenilo sustituido; alternativamente, un grupo naftilo o un grupo naftilo sustituido; alternativamente, un grupo fenilo o un grupo naftilo; alternativamente, un grupo fenilo sustituido o un grupo naftilo sustituido; alternativamente, un grupo fenilo; o alternativamente, un grupo naftilo. En la presente descripción se describen independientemente sustituyentes que pueden usarse para los grupos fenilo sustituidos o los grupos naftilo sustituidos y pueden usarse sin limitación para describir adicionalmente los grupos fenilo sustituidos o los grupos naftilo sustituidos que pueden ser un X en la Fórmula (I).

En un aspecto, el grupo fenilo sustituido que puede ser un X en la Fórmula (I) puede ser un grupo fenilo 2-sustituido, un grupo fenilo 3-sustituido, un grupo fenilo 4-sustituido, un grupo fenilo 2,4-disustituido, un grupo fenilo 2,6-disustituido, un grupo fenilo 3,5-disustituido, o un grupo fenilo 2,4,6-trisustituido. En otros aspectos, el grupo fenilo sustituido puede ser un grupo fenilo 2-sustituido, un grupo fenilo 4-sustituido, un grupo fenilo 2,4-disustituido, o un grupo fenilo 2,6-disustituido; alternativamente, un grupo fenilo 3-sustituido o un grupo fenilo 3,5-disustituido; alternativamente, un grupo fenilo 2-sustituido o un grupo fenilo 4-sustituido; alternativamente, un grupo fenilo 2,4-disustituido o un grupo fenilo 2,6-disustituido; alternativamente, un grupo fenilo 2-sustituido; alternativamente, un grupo fenilo 3-sustituido; alternativamente, un grupo fenilo 4-sustituido; alternativamente, un grupo fenilo 2,4-disustituido;

alternativamente, un grupo fenilo 2,6-disustituido; alternativamente, un grupo fenilo 3,5-disustituido; o alternativamente, un grupo fenilo 2,4,6-trisustituido. Se describen independientemente en la presente descripción sustituyentes que pueden usarse para estos grupos fenilo sustituidos específicos y pueden usarse, sin limitación, para describir adicionalmente estos grupos fenilo sustituidos que puede(n) ser un(os) grupo(s) X en la Fórmula (I).

En algunos aspectos, el grupo aralquilo que puede ser un grupo X en la Fórmula (I) puede ser un grupo bencilo o un grupo bencilo sustituido. En un aspecto, el grupo aralquilo puede ser un grupo bencilo o, alternativamente, un grupo bencilo sustituido. Se describen independientemente en la presente descripción sustituyentes que pueden usarse para el grupo aralquilo sustituido y pueden usarse, sin limitación, para describir adicionalmente el grupo aralquilo sustituido que puede(n) ser un(os) grupo(s) X en la Fórmula (I).

En un aspecto, cada sustituyente(s) diferente(s) de hidrógeno para el grupo cicloalquilo sustituido, grupo arilo sustituido o grupo aralquilo sustituido que puede ser un X en la Fórmula (I) puede ser independientemente un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18}; alternativamente, un grupo hidrocarbilo C_1 a C_8 o, alternativamente, un grupo hidrocarbilo C_1 a C_5. En la presente descripción se describen independientemente grupos hidrocarbilo específicos y pueden usarse, sin limitación, para describir adicionalmente los sustituyentes de los grupos cicloalquilo sustituidos, grupos arilo sustituidos o grupos aralquilo sustituidos que pueden ser un X en la Fórmula (I). Por ejemplo, el sustituyente hidrocarbilo puede ser un grupo alquilo, tal como un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo, un grupo sec-butilo, un grupo isobutilo, un grupo terc-butilo, un grupo n-pentilo, un grupo 2-pentilo, un grupo 3-pentilo, un grupo 2-metil-1-butilo, un grupo terc-pentilo, un grupo 3-metil-1-butilo, un grupo 3-metil-2-butilo o un grupo neo-pentilo, y similares. Asimismo, el sustituyente hidrocarbilo puede ser un grupo bencilo, un grupo fenilo, un grupo tolilo o un grupo xililo, y similares.

En la presente descripción se usa un grupo hidrocarboxi de forma genérica para incluir, por ejemplo, grupos alcoxi, ariloxi, aralcoxi, -(alquil, aril o aralquil)-O-(alquilo, arilo o aralquilo) y grupos -O(CO)-(hidrógeno o hidrocarbilo), y estos grupos pueden comprender hasta aproximadamente 36 átomos de carbono (por ejemplo, grupos hidrocarboxi C_1 a C_{36}, C_1 a C_{18}, C_1 a C_{10} o C_1 a C_8). Ejemplos ilustrativos y no limitantes de grupos hidrocarboxi que pueden ser un X en la Fórmula (I) pueden incluir, pero no se limitan a, un grupo metoxi, un grupo etoxi, un grupo n-propoxi, un grupo isopropoxi, un grupo n-butoxi, un grupo sec-butoxi, un grupo isobutoxi, un grupo terc-butoxi, un grupo n-pentoxi, un grupo 2-pentoxi, un grupo 3-pentoxi, un grupo 2-metil-1-butoxi, un grupo terc-pentoxi, un grupo 3-metil-1-butoxi, un grupo 3-metil-2-butoxi, un grupo neo-pentoxi, un grupo fenoxi, un grupo toloxi, un grupo xiloxi, un grupo 2,4,6-trimetilfenoxi, un grupo benzoxi, un grupo acetilacetonato (acac), un grupo formiato, un grupo acetato, un grupo estearato, un grupo oleato, un grupo benzoato y similares. En un aspecto, el grupo hidrocarboxi que puede ser un X en la Fórmula (I) puede ser un grupo metoxi; alternativamente, un grupo etoxi; alternativamente, un grupo n-propoxi; alternativamente, un grupo isopropoxi; alternativamente, un grupo n-butoxi; alternativamente, un grupo sec-butoxi; alternativamente, un grupo isobutoxi; alternativamente, un grupo terc-butoxi; alternativamente, un grupo n-pentoxi; alternativamente, un grupo 2-pentoxi; alternativamente, un grupo 3-pentoxi; alternativamente, un grupo 2-metil-1-butoxi; alternativamente, un grupo terc-pentoxi; alternativamente, un grupo 3-metil-1-butoxi; alternativamente, un grupo 3-metil-2-butoxi; alternativamente, un grupo neo-pentoxi; alternativamente, un grupo fenoxi; alternativamente, un grupo toloxi; alternativamente, un grupo xiloxi; alternativamente, un grupo 2,4,6-trimetilfenoxi; alternativamente, un grupo benzoxi; alternativamente, un grupo acetilacetonato; alternativamente, un grupo formiato; alternativamente, un grupo acetato; alternativamente, un grupo estearato; alternativamente, un grupo oleato; o alternativamente, un grupo benzoato.

El término grupo hidrocarbilaminilo se usa genéricamente en la presente descripción para hacer referencia colectiva a, por ejemplo, grupos alquilaminilo, arilaminilo, aralquilaminilo, dialquilaminilo, diarilaminilo, diaralquilaminilo y -(alquil, aril o aralquil)-N-(alquilo, arilo o aralquilo), y, a menos que se especifique lo contrario, los grupos hidrocarbilaminilo que pueden ser un X en la Fórmula (I) pueden comprender hasta aproximadamente 36 átomos de carbono (por ejemplo, grupos hidrocarbilaminilo C_1 a C_{36}, C_1 a C_{18}, C_1 a C_{10} o C_1 a C_8). De acuerdo con esto, se pretende que el hidrocarbilaminilo cubra grupos tanto (mono)hidrocarbilaminilo como dihidrocarbilaminilo. En algunos aspectos, el grupo hidrocarbilaminilo que puede ser un X en la Fórmula (I) puede ser, por ejemplo, un grupo metilaminilo ($-NHCH_3$), un grupo etilaminilo ($-NHCH_2CH_3$), un grupo n-propilaminilo ($-NHCH_2CH_2CH_3$), un grupo isopropilaminilo ($-NHCH(CH_3)_2$), un grupo n-butilaminilo ($-NHCH_2CH_2CH_2CH_3$), un grupo t-butilaminilo ($-NHC(CH_3)_3$), un grupo n-pentilaminilo ($-NHCH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$), un grupo neo-pentilaminilo ($-NHCH_2C(CH_3)_3$), un grupo fenilaminilo ($-NHC_6H_5$), un grupo tolilaminilo ($-NHC_6H_4CH_3$) o un grupo xililaminilo ($-NHC_6H_3(CH_3)_2$); alternativamente, un grupo metilaminilo; alternativamente, un grupo etilaminilo; alternativamente, un grupo propilaminilo; o alternativamente, un grupo fenilaminilo. En otros aspectos, el grupo hidrocarbilaminilo que puede ser un X en la Fórmula (I) puede ser, por ejemplo, un grupo dimetilaminilo ($-N(CH_3)_2$), un grupo dietilaminilo ($-N(CH_2CH_3)_2$), un grupo di-n-propilaminilo ($-N(CH_2CH_2CH_3)_2$), un grupo di-isopropilaminilo ($-N(CH(CH_3)_2)_2$), un grupo di-n-butilaminilo ($-N(CH_2CH_2CH_2CH_3)_2$), un grupo di-t-butilaminilo ($-N(C(CH_3)_3)_2$), un grupo di-n-pentilaminilo ($-N(CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3)_2$), un grupo di-neo-pentilaminilo ($-N(CH_2C(CH_3)_3)_2$), un grupo di-fenilaminilo ($-N(C_6H_5)_2$), un grupo di-tolilaminilo ($-N(C_6H_4CH_3)_2$) o un grupo di-xililaminilo ($-N(C_6H_3(CH_3)_2)_2$); alternativamente, un grupo dimetilaminilo; alternativamente, un grupo di-etilaminilo; alternativamente, un grupo di-n-propilaminilo; o alternativamente, un grupo di-fenilaminilo.

Según algunos aspectos descritos en la presente descripción, cada X puede ser independientemente un grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_{36}; alternativamente, un grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_{24}; un grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_{18}; o

alternativamente un grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_8. En un aspecto, cada hidrocarbilo (uno o más) del grupo hidrocarbilsililo puede ser cualquier grupo hidrocarbilo descrito en la presente descripción (por ejemplo, un grupo alquilo C_1 a C_5, un grupo alquenilo C_2 a C_5, un grupo cicloalquilo C_5 a C_8, un grupo arilo C_6 a C_8, un grupo aralquilo C_7 a C_8, etc.). Tal como se usa en la presente descripción, se pretende que hidrocarbilsililo cubra grupos (mono)hidrocarbilsililo ($-SiH_2R$), dihidrocarbilsililo ($-SiHR_2$) y trihidrocarbilsililo ($-SiR_3$), en los que R es un grupo hidrocarbilo. En un aspecto, el grupo hidrocarbilsililo puede ser un grupo trihidrocarbilsililo C_3 a C_{36} o C_3 a C_{18}, tal como, por ejemplo, un grupo trialquilsililo o un grupo trifenilsililo. Ejemplos ilustrativos y no limitantes de grupos hidrocarbilsililo que pueden ser un(unos) grupo(s) X en la Fórmula (I) pueden incluir, pero no se limitan a, trimetilsililo, trietilsililo, tripropilsililo (por ejemplo, triisopropilsililo), tributilsililo, tripentilsililo, trifenilsililo, alildimetilsililo y similares.

En la presente descripción se usa un grupo hidrocarbilaminilsililo para hacer referencia a grupos que contienen al menos un resto hidrocarbonado, al menos un átomo de N y al menos un átomo de Si. Ejemplos ilustrativos y no limitantes de grupos hidrocarbilaminilsililo que pueden ser un X pueden incluir, pero no se limitan a, $-N(SiMe_3)_2$, $-N(SiEt_3)_2$ y similares. A menos que se especifique lo contrario, los grupos hidrocarbilaminilsililo que pueden ser X pueden comprender hasta aproximadamente 36 átomos de carbono (por ejemplo, grupos hidrocarbilaminilsililo C_1 a C_{36}, C_1 a C_{18}, C_1 a C_{12} o C_1 a C_8). En un aspecto, cada hidrocarbilo (uno o más) del grupo hidrocarbilaminilsililo puede ser cualquier grupo hidrocarbilo descrito en la presente descripción (por ejemplo, un grupo alquilo C_1 a C_5, un grupo alquenilo C_2 a C_5, un grupo cicloalquilo C_5 a C_8, un grupo arilo C_6 a C_8, un grupo aralquilo C_7 a C_8, etc.). Además, se pretende que hidrocarbilaminilsililo cubra grupos $NH(SiH_2R)$, $-NH(SiHR_2)$, $-NH(SiR_3)$, $-N(SiH_2R)_2$, $-N(SiHR_2)_2$, y $-N(SiR_3)_2$ entre otros, siendo R un grupo hidrocarbilo.

En un aspecto, cada X puede ser independientemente: $-OBR^1{}_2$ u $-OSO_2R^1$, en donde R^1 es un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{36}, o alternativamente, un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18}. El grupo hidrocarbilo en $OBR^1{}_2$ y/u OSO_2R^1 puede ser independientemente cualquier grupo hidrocarbilo descrito en la presente descripción, tal como, por ejemplo, un grupo alquilo C_1 a C_{18}, un grupo alquenilo C_2 a C_{18}, un grupo cicloalquilo C_4 a C_{18}, un grupo arilo C_6 a C_{18} o un grupo aralquilo C_7 a C_{18}; alternativamente, un grupo alquilo C_1 a C_{12}, un grupo alquenilo C_2 a C_{12}, un grupo cicloalquilo C_4 a C_{12}, un grupo arilo C_6 a C_{12} o un grupo aralquilo C_7 a C_{12}; o alternativamente, un grupo alquilo C_1 a C_8, un grupo alquenilo C_2 a C_8, un grupo cicloalquilo C_5 a C_8, un grupo arilo C_6 a C_8 o un grupo aralquilo C_7 a C_8.

En un aspecto, cada X puede ser independientemente H, BH_4, un haluro o un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{36}, un grupo hidrocarboxi, un grupo hidrocarbilaminilo, un grupo hidrocarbilsililo, un grupo hidrocarbilaminilsililo, mientras en otro aspecto, cada X puede ser independientemente H, BH_4, o un grupo hidrocarboxi C_1 a C_{18}, un grupo hidrocarbilaminilo, un grupo hidrocarbilsililo, o un grupo hidrocarbilaminilsililo. Aún en otro aspecto, cada X puede ser independientemente: un haluro; alternativamente, un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18}; alternativamente, un grupo hidrocarboxi C_1 a C_{18}; alternativamente, un grupo hidrocarbilaminilo C_1 a C_{18}; alternativamente, un grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_{18}; o alternativamente, un grupo hidrocarbilaminilsililo C_1 a C_{18}. Todavía en otro aspecto, cada X puede ser H; alternativamente, F; alternativamente, Cl; alternativamente, Br; alternativamente, I; alternativamente BH_4; alternativamente, un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18}; alternativamente, un grupo hidrocarboxi C_1 a C_{18}; alternativamente, un grupo hidrocarbilaminilo C_1 a C_{18}; alternativamente, un grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_{18}; o alternativamente, un grupo hidrocarbilaminilsililo C_1 a C_{18}.

Cada X puede ser independientemente, en algunos aspectos, H, un haluro, metilo, fenilo, bencilo, un alcoxi, un ariloxi, acetilacetonato, formiato, acetato, estearato, oleato, benzoato, un alquilaminilo, un dialquilaminilo, un trihidrocarbilsililo o un hidrocarbilaminilsililo; alternativamente, H, un haluro, metilo, fenilo o bencilo; alternativamente, un alcoxi, un ariloxi o acetilacetonato; alternativamente, un alquilaminilo o un dialquilaminilo; alternativamente, un trihidrocarbilsililo o hidrocarbilaminilsililo; alternativamente, H o un haluro; alternativamente, metilo, fenilo, bencilo, un alcoxi, un ariloxi, acetilacetonato, un alquilaminilo o un dialquilaminilo; alternativamente, H; alternativamente, un haluro; alternativamente, metilo; alternativamente, fenilo; alternativamente, bencilo; alternativamente, un alcoxi; alternativamente, un ariloxi; alternativamente, acetilacetonato; alternativamente, un alquilaminilo; alternativamente, un dialquilaminilo; alternativamente, un trihidrocarbilsililo; o alternativamente, un hidrocarbilaminilsililo. En estos y otros aspectos, alcoxi, ariloxi, alquilaminilo, dialquilaminilo, trihidrocarbilsililo e hidrocarbilaminilsililo pueden ser un alcoxi, ariloxi, alquilaminilo, dialquilaminilo, trihidrocarbilsililo e hidrocarbilaminilsililo C_1 a C_{36}, C_1 a C_{18}, C_1 a C_{12} o C_1 a C_8.

Además, cada X puede ser independientemente, en determinados aspectos, un haluro o un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18}; alternativamente, un haluro o un grupo hidrocarbilo C_1 a C_8; alternativamente, F, Cl, Br, I, metilo, bencilo o fenilo; alternativamente, Cl, metilo, bencilo o fenilo; alternativamente, un grupo alcoxi, ariloxi, alquilaminilo, dialquilaminilo, trihidrocarbilsililo o hidrocarbilaminilsililo C_1 a C_{18}; alternativamente, un grupo alcoxi, ariloxi, alquilaminilo, dialquilaminilo, trihidrocarbilsililo o hidrocarbilaminilsililo C_1 a C_8; alternativamente, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, nonenilo, decenilo, fenilo, tolilo, bencilo, naftilo, trimetilsililo, triisopropilsililo, trifenilsililo o alildimetilsililo.

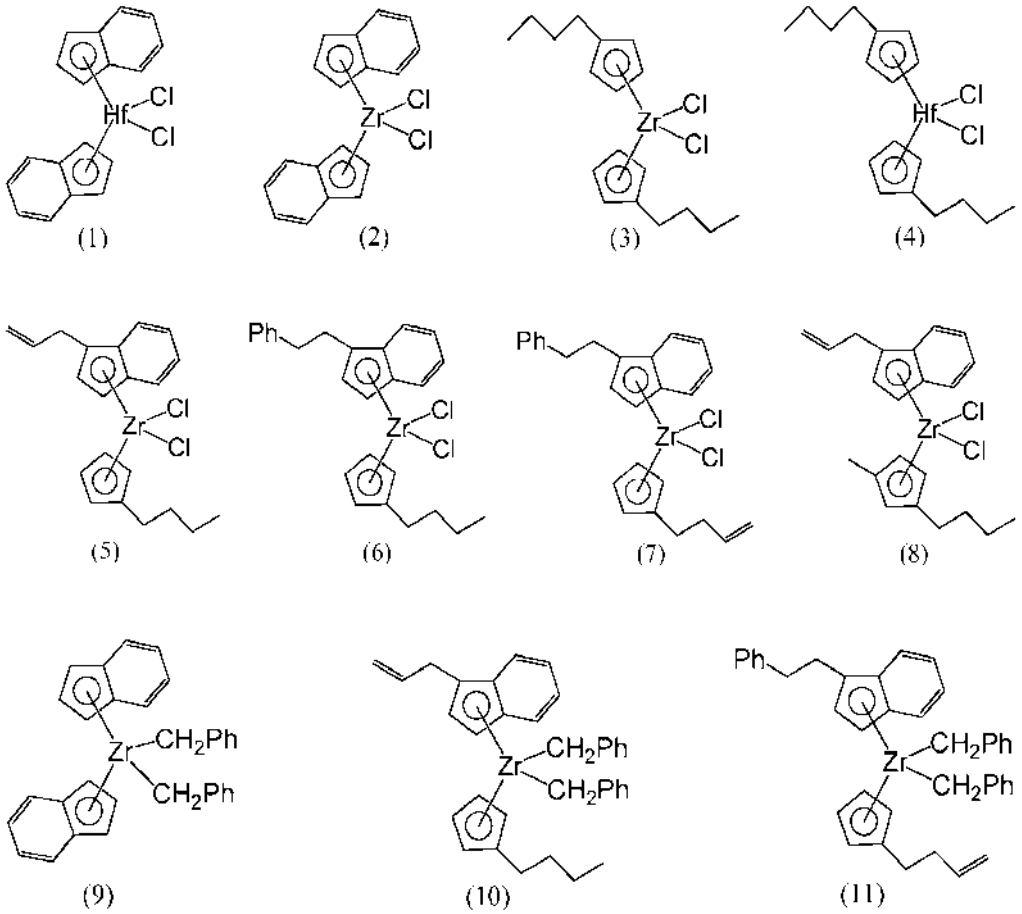
En la fórmula (I), Cp^A y Cp^B pueden ser independientemente un grupo ciclopentadienilo o indenilo sustituido o no sustituido. En un aspecto, Cp^A y Cp^B pueden ser independientemente un grupo indenilo o ciclopentadienilo no sustituido. Alternativamente, Cp^A y Cp^B pueden ser independientemente un grupo indenilo o ciclopentadienilo sustituido, por ejemplo, que tienen hasta 5 sustituyentes.

Si está presente, cada sustituyente en Cp^A y Cp^B puede ser independientemente H, un haluro, un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{36}, un grupo hidrocarbilo halogenado C_1 a C_{36}, un grupo hidrocarboxi C_1 a C_{36} o un grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_{36}. Cabe destacar que cada sustituyente en Cp^A y/o Cp^B puede ser ya sea el mismo o un grupo sustituyente diferente. Además, cada sustituyente puede encontrarse en cualquier posición en la estructura anular de ciclopentadienilo o indenilo respectiva conforme a las reglas de valencia química. En un aspecto, el número de sustituyentes en Cp^A y/o en Cp^B y/o las posiciones de cada sustituyente en Cp^A y/o en Cp^B no dependen unos de otros. Por ejemplo, dos o más sustituyentes en Cp^A pueden ser diferentes o, alternativamente, todos los sustituyentes en Cp^A pueden ser iguales. Adicionalmente o alternativamente, dos o más sustituyentes en Cp^B pueden ser diferentes o, alternativamente, todos los sustituyentes en Cp^B puede ser iguales. En otro aspecto, uno o más de los sustituyentes en Cp^A pueden ser diferentes a uno o más sustituyentes en Cp^B o, alternativamente, todos los sustituyentes tanto en Cp^A como en Cp^B pueden ser iguales. En estos y otros aspectos, cada sustituyente puede estar en cualquier posición en la estructura de anillo de ciclopentadienilo o indenilo respectiva. Si está sustituido, Cp^A y/o Cp^B pueden tener independientemente un sustituyente, dos sustituyentes, tres sustituyentes, cuatro sustituyentes, y así sucesivamente.

En la Fórmula (I), cada sustituyente en Cp^A y/o en Cp^B puede ser independientemente H, un haluro, un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{36}, un grupo hidrocarbilo halogenado C_1 a C_{36}, un grupo hidrocarboxi C_1 a C_{36} o un grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_{36}. En algunos aspectos, cada sustituyente puede ser independientemente H; alternativamente, un haluro; alternativamente, un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18}; alternativamente, un grupo hidrocarbilo halogenado C_1 a C_{18}; alternativamente, un grupo hidrocarboxi C_1 a C_{18}; alternativamente, un grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_{18}; alternativamente, un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{12} o un grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_{12}; o alternativamente, un grupo alquilo C_1 a C_8 o un grupo alquenilo C_3 a C_8. El haluro, el grupo hidrocarbilo C_1 a C_{36}, el grupo hidrocarboxi C_1 a C_{36}, y el grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_{36}, que pueden ser un sustituyente en Cp^A y/o en Cp^B en la fórmula (I) pueden ser cualquier haluro, grupo hidrocarbilo C_1 a C_{36}, grupo hidrocarboxi C_1 a C_{36} y grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_{36}, descrito en la presente descripción (por ejemplo, que pertenece a X en la fórmula (I)). Un sustituyente en Cp^A y/o en Cp^B en la fórmula (I) puede ser, en ciertos aspectos, un grupo hidrocarbilo halogenado C_1 a C_{36}, donde el grupo hidrocarbilo halogenado indica la presencia de uno o más átomos de halógeno reemplazando a un número equivalente de átomos de hidrógeno en el grupo hidrocarbilo. El grupo hidrocarbilo halogenado puede ser, con frecuencia, un grupo alquilo halogenado, un grupo alquenilo halogenado, un grupo cicloalquilo halogenado, un grupo arilo halogenado o un grupo aralquilo halogenado. Los grupos hidrocarbilo halogenado representativos y no limitativos incluyen pentafluorofenilo, trifluorometilo (CF_3) y similares.

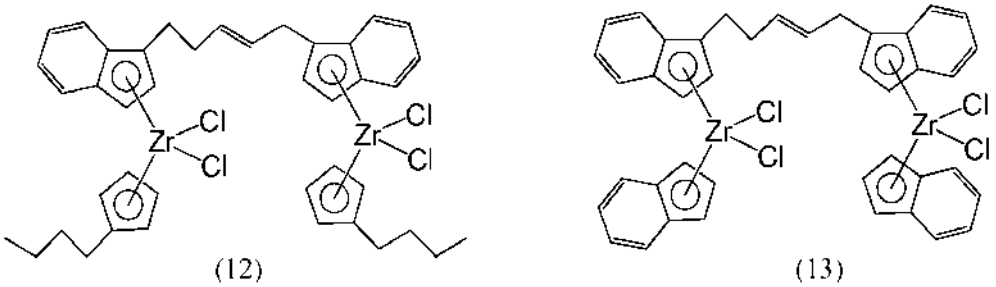
Como un ejemplo no limitante, si están presentes, cada sustituyente en Cp^A y/o Cp^B puede ser independientemente: H, Cl, CF_3, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo (por ejemplo, t-Bu), un grupo pentilo, un grupo hexilo, un grupo heptilo, un grupo octilo, un grupo nonilo, un grupo dodecilo, un grupo etenilo, un grupo propenilo, un grupo butenilo, un grupo pentenilo, un grupo hexenilo, un grupo heptenilo, un grupo octenilo, un grupo nonenilo, un grupo decenilo, un grupo fenilo, un grupo tolilo (u otro grupo arilo sustituido), un grupo bencilo, un grupo naftilo, un grupo trimetilsililo, un grupo triisopropilsililo, un grupo trifenilsililo o un grupo alildimetilsililo; alternativamente, H; alternativamente, Cl; alternativamente, CF_3; alternativamente, un grupo metilo; alternativamente, un grupo etilo; alternativamente, un grupo propilo; alternativamente, un grupo butilo; alternativamente, un grupo pentilo; alternativamente, un grupo hexilo; alternativamente, un grupo heptilo; alternativamente, un grupo octilo; alternativamente, un grupo nonilo; alternativamente, un grupo decilo; alternativamente, un grupo etenilo; alternativamente, un grupo propenilo; alternativamente, un grupo butenilo; alternativamente, un grupo pentenilo; alternativamente, un grupo hexenilo; alternativamente, un grupo heptenilo; alternativamente, un grupo octenilo; alternativamente, un grupo nonenilo; alternativamente, un grupo decenilo; alternativamente, un grupo fenilo; alternativamente, un grupo tolilo; alternativamente, un grupo bencilo; alternativamente, un grupo naftilo; alternativamente, un grupo trimetilsililo; alternativamente, un grupo triisopropilsililo; alternativamente, un grupo trifenilsililo; o alternativamente, un grupo alildimetilsililo.

Los ejemplos ilustrativos y no limitantes de compuestos de metaloceno no puenteados que tienen la fórmula (I) y/o adecuados para uso como componente catalítico I pueden incluir los siguientes compuestos (Ph = fenilo):



y similares, así como combinaciones de estos.

El componente catalítico I no se limita solamente a compuestos de metaloceno no puenteados tales como los descritos anteriormente, o a compuestos de metaloceno no puenteados adecuados descritos en las patentes de Estados Unidos núms. 7,199,073, 7,226,886, 7,312,283, y 7,619,047, que se incorporan en la presente descripción como referencia en su totalidad. Por ejemplo, el componente catalítico I puede comprender un compuesto de metaloceno no puenteado dinuclear a base de zirconio y/o hafnio. En un aspecto, el componente catalítico I puede comprender un compuesto de metaloceno no puenteado homodinuclear a base de zirconio. En otro aspecto, el componente catalítico I puede comprender un compuesto de metaloceno no puenteado homodinuclear a base de hafnio. Aún en otro aspecto, el componente catalítico I puede comprender un compuesto de metaloceno no puenteado heterodinuclear a base de zirconio y/o hafnio (es decir, un compuesto dinuclear con dos hafnios o dos zirconios, o un zirconio y un hafnio). El componente catalítico I puede comprender metalocenos no puenteados dinucleares tales como los descritos en las patentes de ESTADOS UNIDOS núms. 7,919,639 y 8,080,681, cuyas descripciones se incorporan en la presente descripción como referencia en su totalidad. Los ejemplos ilustrativos no limitantes de compuestos de metaloceno dinucleares adecuados para uso como componente catalítico I pueden incluir los siguientes compuestos:



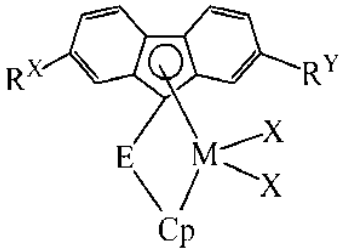
y similares, así como combinaciones de estos.

Componente catalítico ii

El componente catalítico II puede comprender un compuesto de metaloceno puenteado. En un aspecto, por ejemplo, el componente catalítico I puede comprender un compuesto de metaloceno puenteado a base zirconio o hafnio. En otro aspecto, el componente catalítico II puede comprender un compuesto de metaloceno puenteado a base de zirconio o hafnio con un sustituyente alquenilo. Aún en otro aspecto, el componente catalítico II puede comprender un compuesto de metaloceno puenteado a base de zirconio o hafnio con un sustituyente alquenilo y un grupo fluorenilo. Aún en otro aspecto, por ejemplo, el componente catalítico II puede comprender un compuesto de metaloceno puenteado a base de zirconio o hafnio con un grupo ciclopentadienilo y un grupo fluorenilo y con un sustituyente alquenilo en el grupo formador de puente y/o en el grupo ciclopentadienilo.

En algunos aspectos, el componente catalítico II puede comprender un compuesto de metaloceno que tiene un sustituyente de grupo arilo en el grupo formador de puente, mientras que, en otros aspectos, el componente catalítico II puede comprender un compuesto de metaloceno puenteado dinuclear con un grupo de enlace alquenilo.

El componente catalítico II puede comprender, en aspectos particulares de esta invención, un compuesto de metaloceno puenteado que tiene la fórmula (II):



(II).

Dentro de la Fórmula (II), M, Cp, R^X, R^Y, E, y cada X son elementos independientes del compuesto de metaloceno puenteado. En consecuencia, puede describirse el compuesto de metaloceno puenteado que tiene la Fórmula (II) mediante el uso de cualquier combinación de M, Cp, R^x, R^Y, E, y X descrita en la presente descripción.

Las selecciones para M y cada X en la fórmula (II) son iguales a las descritas en la presente descripción anteriormente para la fórmula (I). En la fórmula (II), Cp puede ser un grupo ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo sustituido. En un aspecto, Cp puede ser un grupo ciclopentadienilo sustituido, mientras que en otro aspecto, Cp puede ser un grupo indenilo sustituido.

En algunos aspectos, Cp puede no contener sustituyentes adicionales, por ejemplo, diferentes al grupo E formador de puente, analizado adicionalmente más adelante en la presente descripción. En otros aspectos, Cp puede sustituirse además con un sustituyente, dos sustituyentes, tres sustituyentes, cuatro sustituyentes, y así sucesivamente. Si está presente, cada sustituyente en Cp puede ser independientemente H, un haluro, un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{36}, un grupo hidrocarbilo halogenado C_1 a C_{36}, un grupo hidrocarboxi C_1 a C_{36} o un grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_{36}. Cabe destacar que cada sustituyente en Cp puede ser el mismo o un grupo sustituyente diferente. Además, cada sustituyente puede encontrarse en cualquier posición en la estructura anular de ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo respectiva conforme con las reglas de valencia química. En general, cualquier sustituyente en Cp, independientemente, puede ser H o cualquier haluro, grupo hidrocarbilo C_1 a C_{36}, grupo hidrocarbilo halogenado C_1 a C_{36}, grupo hidrocarboxi C_1 a C_{36} o grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_{36} descrito en la presente descripción (por ejemplo, que pertenece a los sustituyentes en Cp^A y Cp^B en la fórmula (I)).

En un aspecto, por ejemplo, cada sustituyente en Cp puede ser independientemente un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{12} o un grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_{12}. En otro aspecto, cada sustituyente en Cp puede ser independientemente un grupo alquilo C_1 a C_8 o un grupo alquenilo C_3 a C_8. En otro aspecto más, cada sustituyente en Cp^C puede ser independientemente H, Cl, CF_3, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo, un grupo pentilo, un grupo hexilo, un grupo heptilo, un grupo octilo, un grupo nonilo, un grupo decilo, un grupo etenilo, un grupo propenilo, un grupo butenilo, un grupo pentenilo, un grupo hexenilo, un grupo heptenilo, un grupo octenilo, un grupo nonenilo, un grupo decenilo, un grupo fenilo, un grupo tolilo, un grupo bencilo, un grupo naftilo, un grupo trimetilsililo, un grupo triisopropilsililo, un grupo trifenilsililo o un grupo alildimetilsililo.

De manera similar, R^X y R^Y en la Fórmula (II) pueden ser independientemente H o cualquier haluro, grupo hidrocarbilo C_1 a C_{36}, grupo hidrocarbilo halogenado C_1 a C_{36}, grupo hidrocarboxi C_1 a C_{36} o grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_{36} descritos en la presente descripción (por ejemplo, como pertenecientes a los sustituyentes en Cp^A y Cp^B en la Fórmula (I)). En un aspecto, por ejemplo, R^X y R^Y pueden ser independientemente H o un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{12}. En otro aspecto, R^X y R^Y pueden ser independientemente un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{10}. En otro aspecto más, R^X y R^Y pueden ser independientemente H, Cl, CF_3, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo (por ejemplo, t-Bu), un grupo pentilo, un grupo hexilo, un grupo heptilo, un grupo octilo, un grupo nonilo, un grupo decilo, un grupo etenilo,

un grupo propenilo, un grupo butenilo, un grupo pentenilo, un grupo hexenilo, un grupo heptenilo, un grupo octenilo, un grupo nonenilo, un grupo decenilo, un grupo fenilo, un grupo tolilo, un grupo bencilo, un grupo naftilo, un grupo trimetilsililo, un grupo triisopropilsililo, un grupo trifenilsililo o un grupo alildimetilsililo, y similares. En aún otro aspecto, R^X y R^Y pueden ser independientemente un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo, un grupo pentilo, un grupo hexilo, un grupo heptilo, un grupo octilo, un grupo nonilo, un grupo decilo, un grupo etenilo, un grupo propenilo, un grupo butenilo, un grupo pentenilo, un grupo hexenilo, un grupo heptenilo, un grupo octenilo, un grupo nonenilo, un grupo decenilo, un grupo fenilo, un grupo tolilo o un grupo bencilo.

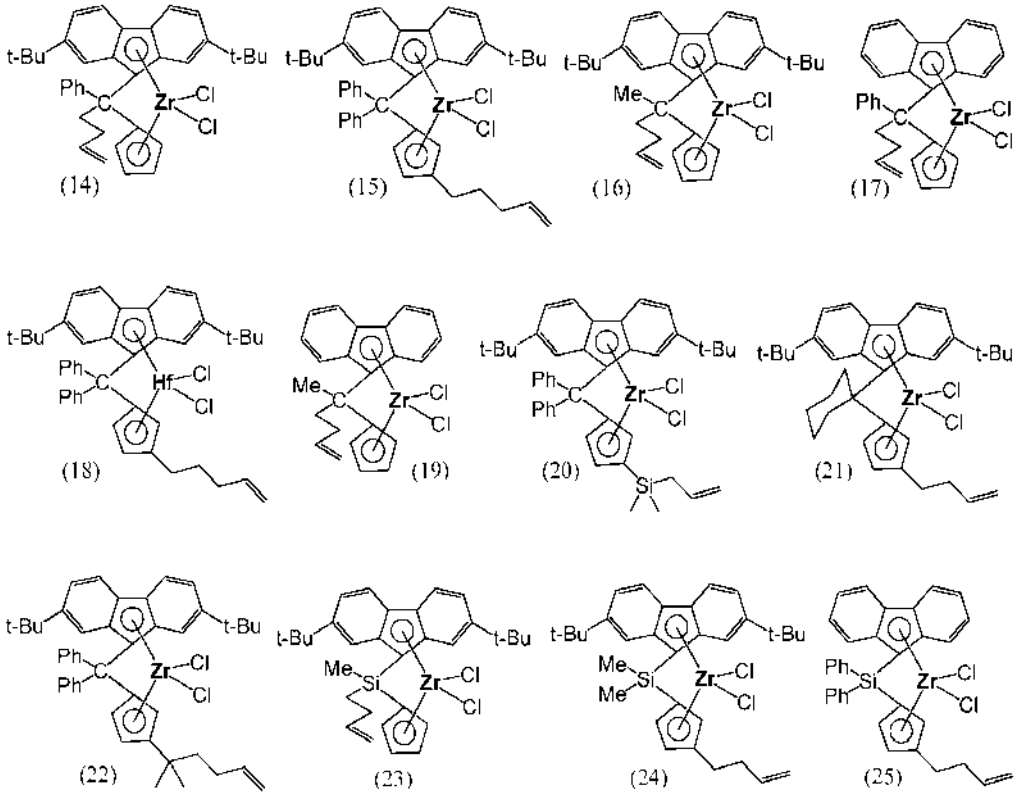
El grupo E formador de puente en la Fórmula (II) puede ser (i) un grupo formador de puente que tiene la fórmula $>E^AR^AR^B$, en donde E^A puede ser C, Si o Ge, y R^A y R^B pueden ser independientemente H o un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18}, (ii) un grupo formador de puente que tiene la fórmula $-CR^CR^D-CR^ER^F-$, en donde R^C, R^D, R^E y R^F pueden ser independientemente H o un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18} o (iii) un grupo formador de puente que tiene la fórmula $-SiR^GR^H-E^5R^IR^J-$, en donde E^5 puede ser C o Si, y R^G, R^H, R^I y R^J pueden ser independientemente H o un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18}.

En la primera opción, el grupo E formador de puente puede tener la fórmula $>E^AR^AR^B$, en donde E^A puede ser C, Si o Ge, y R^A y R^B pueden ser independientemente H o cualquier grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18} descrito en la presente descripción. En algunos aspectos de esta invención, R^A y R^B pueden ser independientemente un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{12}; alternativamente, R^A y R^B pueden ser independientemente un grupo hidrocarbilo C_1 a C_8; alternativamente, R^A y R^B pueden ser independientemente un grupo fenilo, un grupo alquilo C_1 a C_8 o un grupo alquenilo C_3 a C_8; alternativamente, R^A y R^B pueden ser independientemente un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo, un grupo pentilo, un grupo hexilo, un grupo heptilo, un grupo octilo, un grupo nonilo, un grupo decilo, un grupo etenilo, un grupo propenilo, un grupo butenilo, un grupo pentenilo, un grupo hexenilo, un grupo heptenilo, un grupo octenilo, un grupo nonenilo, un grupo decenilo; un grupo fenilo, un grupo ciclohexilfenilo, un grupo naftilo, un grupo totilo, o un grupo bencilo; o alternativamente, R^A y R^B pueden ser independientemente un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo, un grupo pentilo, un grupo hexilo, un grupo propenilo, un grupo butenilo, un grupo pentenilo, un grupo hexenilo, un grupo fenilo, o un grupo bencilo. En estos y otros aspectos, R^A y R^B pueden ser ya sea iguales o diferentes.

En la segunda opción, el grupo E formador de puente puede tener la fórmula $-CR^cR^D-CR^ER^F-$, en donde R^C, R^D, R^E y R^F pueden ser independientemente H o cualquier grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18} descrito en la presente descripción. Por ejemplo, R^C, R^D, R^E y R^F pueden ser independientemente H o un grupo metilo.

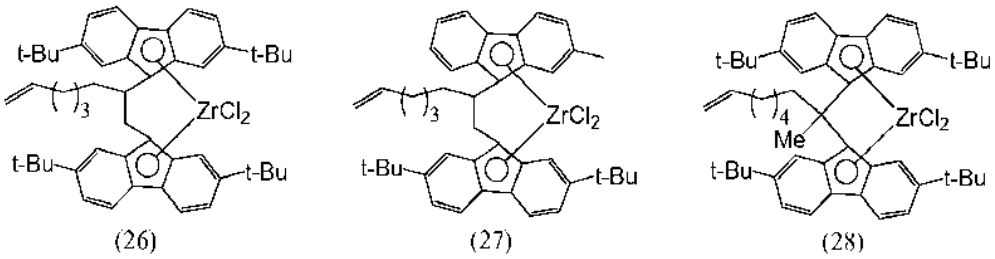
En la tercera opción, el grupo E formador de puente puede tener la fórmula $-SiR^GR^H-E^5R^IR^J-$, en donde E^5 puede ser C o Si, y R^G, R^H, R^I y R^J pueden ser independientemente H o cualquier grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18} descrito en la presente descripción. Por ejemplo, E^5 puede ser Si, y R^G, R^H, R^I y R^J pueden ser independientemente H o un grupo metilo.

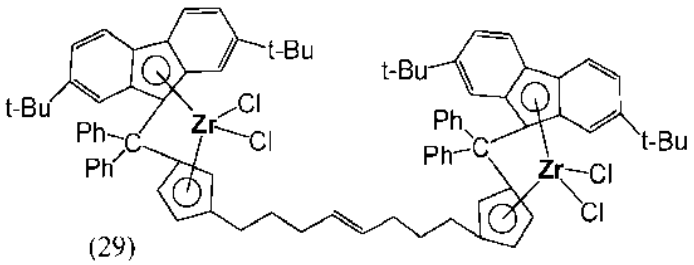
Los ejemplos ilustrativos y no limitantes de compuestos de metaloceno puenteados de la fórmula (II) y/o adecuados para su uso como componente catalítico II pueden incluir los siguientes compuestos (Me = metilo, Ph = fenilo; t-Bu = terc-butilo):



y similares, así como combinaciones de estos.

Ejemplos adicionales de compuestos de metaloceno puenteados que tienen la fórmula (II) y/o adecuados para uso como componente catalítico II pueden incluir los siguientes compuestos, pero sin limitarse a estos:





y similares, así como combinaciones de estos.

El componente catalítico II no se limita solamente a los compuestos metaloceno con puente tales como los descritos anteriormente. Se describen otros compuestos de metaloceno puenteados adecuados en las patentes de Estados Unidos núms. 7,026,494, 7,041,617, 7,226,886, 7,312,283, 7,517,939, y 7,619,047, que se incorporan en la presente descripción como referencia en su totalidad.

Soportes activadores

La presente invención abarca varias composiciones catalíticas que contienen un activador. En un aspecto, el soporte activador puede comprender un óxido sólido tratado con un anión electroaceptor. De manera alternativa, en otro aspecto, el soporte activador puede comprender un óxido sólido tratado con un anión electroaceptor, conteniendo el óxido sólido un ion metálico ácido de Lewis. Se describen ejemplos no limitantes de soportes activadores adecuados, por ejemplo, en las patentes de Estados Unidos núms. 7,294,599, 7,601,665, 7,884,163, 8,309,485, y 8,623,973, las que se incorporan en la presente descripción como referencia en su totalidad.

El óxido sólido puede abarcar materiales de óxido tales como alúmina, "óxidos mixtos" de los mismos tales como sílice-alúmina, revestimientos de un óxido sobre otro, y combinaciones y mezclas de los mismos. Los óxidos mixtos tales como sílice-alúmina pueden tener fases químicas simples o múltiples con más de un metal combinado con oxígeno para formar el óxido sólido. Ejemplos de óxidos mixtos que se pueden utilizar para formar un soporte activador, ya sea por sí solos o en combinación, pueden incluir, pero no se limitan a, sílice-alúmina, sílice-titania, sílice-zirconia, alúmina-titania, alúmina-zirconia, zinc-aluminato, alúmina-boria, sílice-boria, aluminofosfato-sílice, titania-zirconia y similares. El óxido sólido utilizado en la presente descripción también puede comprender materiales óxidos tales como alúmina revestida de sílice, tal como se describe en la Patente de Estados Unidos núm. 7,884,163.

Por consiguiente, en un aspecto, el óxido sólido puede comprender sílice, alúmina, sílice-alúmina, alúmina revestida con sílice, fosfato de aluminio, aluminofosfato, heteropolitungstato, titania, sílice-titania, zirconia, sílice-zirconia, magnesia, boria, óxido de cinc, cualquier óxido mixto de los mismos, o cualquier combinación de los mismos. En otro aspecto, el óxido sólido puede comprender alúmina, sílice-alúmina, alúmina recubierta con sílice, fosfato de aluminio, aluminofosfato, heteropolitungstato, titania, sílice-titania, zirconia, sílice-zirconia, magnesia, boria, u óxido de zinc, así como cualquier óxido mixto de los mismos, o cualquier mezcla de los mismos. En otro aspecto, el óxido sólido puede comprender sílice, alúmina, titania, zirconia, magnesia, boria, óxido de zinc, cualquier óxido mixto de los mismos, o cualquier combinación de los mismos. En otro aspecto más, el óxido sólido puede comprender sílice-alúmina, alúmina recubierta con sílice, sílice-titania, sílice-zirconia, alúmina-boria, o cualquier combinación de los mismos. Todavía en otro aspecto, el óxido sólido puede comprender alúmina, sílice-alúmina, alúmina revestida con sílice, o cualquier mezcla de los mismos; alternativamente, alúmina; alternativamente, sílice-alúmina; o alternativamente, alúmina recubierta con sílice.

Los materiales de óxido sólido de sílice-alúmina o alúmina recubierta con sílice que se pueden usar pueden tener un contenido de sílice de aproximadamente 5 a aproximadamente 95% en peso. En un aspecto, el contenido de óxido de sílice de dichos óxidos sólidos puede ser de aproximadamente 10 a aproximadamente 80% o de aproximadamente 20% a aproximadamente 70% de sílice en peso. En otro aspecto, dichos materiales pueden tener un contenido de sílice que varía de aproximadamente 15% a aproximadamente 60% o de aproximadamente 25% a aproximadamente 50% de sílice en peso. Los óxidos sólidos contemplados en la presente descripción pueden tener cualquier área superficial, volumen de poro y tamaño de partícula adecuados, tal como lo reconocerán los expertos en la técnica.

El componente electroaceptor usado para tratar el óxido sólido puede ser cualquier componente que incremente la acidez de Lewis o Brønsted del óxido sólido después del tratamiento (comparado con el óxido sólido que no se trata con al menos un anión electroaceptor). Según un aspecto, el componente que retira electrones puede ser un anión que retira electrones derivado de una sal, un ácido u otro compuesto, tal como un compuesto orgánico volátil, que sirve como fuente o precursor de este anión. Ejemplos de aniones aceptores de electrones pueden incluir, pero no se limitan a, sulfato, bisulfato, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fluorosulfato, fluoroborato, fosfato, fluorofosfato, trifluoroacetato, triflato, fluorocirconato, fluorotitanato, fosfotungstato, tungstato, molibdato y similares, lo que incluye mezclas y combinaciones de los mismos. Además, también se pueden emplear otros compuestos iónicos o no iónicos que actúen como fuentes para estos aniones aceptores de electrones. Se contempla que el anión electroaceptor puede ser, o puede comprender, fluoruro, cloruro, bromuro, fosfato, triflato, bisulfato o sulfato, y similares, o cualquier combinación de los mismos, en algunos aspectos provistos en la presente descripción. En otros aspectos, el anión electroaceptor puede comprender: sulfato, bisulfato, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fluorosulfato, fluoroborato, fosfato, fluorofosfato, trifluoroacetato, triflato, fluorocirconato, fluorotitanato, y similares, o combinaciones de los mismos. En incluso otros aspectos, el anión electroaceptor puede comprender fluoruro y/o sulfato.

El soporte activador generalmente puede contener de aproximadamente 1 a aproximadamente 25 % p del anión electroaceptor, basado en el peso del soporte activador. En aspectos particulares proporcionados en la presente descripción, el soporte activador puede contener de aproximadamente 1 a aproximadamente 20% en peso, de aproximadamente 2 a aproximadamente 20% en peso, de aproximadamente 3 a aproximadamente 20% en peso, de aproximadamente 2 a aproximadamente 15% en peso, de aproximadamente 3 a aproximadamente 15% en peso, de aproximadamente 3 a aproximadamente 12% en peso, o de aproximadamente 4 a aproximadamente 10% en peso, del anión electroaceptor, basado en el peso total del soporte activador.

En un aspecto, el soporte activador puede comprender alúmina fluorada, alúmina clorada, alúmina bromada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina clorada, sílice-alúmina bromada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-zirconia fluorada, sílice-zirconia clorada, sílice-zirconia bromada, sílice-zirconia sulfatada, sílice-titania fluorada, alúmina recubierta con sílice fluorada, alúmina recubierta con sílice sulfatada, alúmina recubierta con sílice fosfatada,

y similares, así como cualquier mezcla o combinación de las mismas. En otro aspecto, el soporte activador empleado en los sistemas catalíticos descritos en la presente descripción puede ser, o puede comprender, un óxido sólido fluorado y/o un óxido sólido sulfatado, ejemplos no limitativos de los cuales pueden incluir alúmina fluorada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-zirconia fluorada, alúmina recubierta con sílice fluorada, alúmina recubierta con sílice sulfatada, y similares, así como o combinaciones de las mismas. En otro aspecto más, el soporte activador puede comprender alúmina fluorada; alternativamente, alúmina clorada; alternativamente, alúmina sulfatada; alternativamente, sílice-alúmina fluorada; alternativamente, sílice-alúmina sulfatada; alternativamente, sílice-zirconia fluorada; alternativamente, sílice-zirconia clorada; o alternativamente, alúmina recubierta con sílice fluorada.

Es posible emplear diversos procedimientos para formar soportes activadores útiles en la presente invención. Se describen métodos para poner en contacto el óxido sólido con el componente electroaceptor, componentes electroaceptores adecuados y cantidades de adición, impregnación con metales o iones metálicos (por ejemplo, zinc, níquel, vanadio, titanio, plata, cobre, galio, estaño, tungsteno, molibdeno, zirconio y similares, o combinaciones de los mismos) y diversos procedimientos y condiciones de calcinación en, por ejemplo, las patentes de Estados Unidos núms. 6,107,230, 6,165,929, 6,294,494, 6,300,271, 6,316,553, 6,355,594, 6,376,415, 6,388,017, 6,391,816, 6,395,666, 6,524,987, 6,548,441, 6,548,442, 6,576,583, 6,613,712, 6,632,894, 6,667,274, 6,750,302, 7,294,599, 7,601,665, 7,884,163, y 8,309,485, que se incorporan en la presente descripción como referencia en su totalidad. Los expertos en la técnica conocen otros procesos y procedimientos adecuados para preparar soportes activadores (por ejemplo, óxidos sólidos fluorados, óxidos sólidos sulfatados, etc.).

Co-catalizadores

En determinados aspectos dirigidos a composiciones catalíticas que contienen un co-catalizador, el co-catalizador puede comprender un compuesto de hidrocarbilo metálico, ejemplos del cual incluyen compuestos de hidrocarbilo metálicos distintos de haluro, compuestos de haluro de hidrocarbilos metálicos, compuestos alquílicos metálicos distintos de haluro, compuestos de haluro de alquilo metálico, y así sucesivamente. El grupo hidrocarbilo (o grupo alquilo) puede ser cualquier grupo hidrocarbilo (o alquilo) descrito en la presente descripción. Además, en algunos aspectos, el metal del hidrocarbilo metálico puede ser un metal del grupo 1, 2, 11, 12, 13 o 14; alternativamente un metal del grupo 13 o 14; o alternativamente, un metal del grupo 13. Por lo tanto, en algunos aspectos, el metal del hidrocarbilo metálico (hidrocarbilo metálico distinto de haluro o haluro de hidrocarbilo metálico) puede ser litio, sodio, potasio, rubidio, cesio, berilio, magnesio, calcio, estroncio, bario, zinc, cadmio, boro, aluminio o estaño; alternativamente, litio, sodio, potasio, magnesio, calcio, cinc, boro, aluminio o estaño; alternativamente, litio, sodio o potasio; alternativamente, magnesio o calcio; alternativamente, litio; alternativamente, sodio; alternativamente, potasio; alternativamente, magnesio; alternativamente, calcio; alternativamente, zinc; alternativamente, boro; alternativamente, aluminio o alternativamente, estaño. En algunos aspectos, el hidrocarbilo metálico o el alquilo metálico, con o sin haluro, pueden comprender un hidrocarbil o alquil litio, un hidrocarbil o alquil magnesio, un hidrocarbil o alquil boro, un hidrocarbil o alquil zinc, o un hidrocarbil o alquil aluminio.

En aspectos particulares dirigidos a composiciones catalíticas que contienen un co-catalizador (por ejemplo, el activador puede comprender un óxido sólido tratado con un anión electroaceptor), el co-catalizador puede comprender un compuesto de aluminoxano, un compuesto de organoboro u organoborato, un compuesto iónico ionizante, un compuesto de organoaluminio, un compuesto de organozinc, un compuesto de organomagnesio, o un compuesto de organolitio, y esto incluye cualesquiera combinaciones de estos materiales. En un aspecto, el co-catalizador puede comprender un compuesto de organoaluminio. En otro aspecto, el co-catalizador puede comprender un compuesto de aluminoxano, un compuesto de organoboro u organoborato, un compuesto iónico ionizante, un compuesto de organozinc, un compuesto de organomagnesio, un compuesto de organolitio, o cualquier combinación de los mismos. En otro aspecto más, el co-catalizador puede comprender un compuesto de aluminoxano; alternativamente, un compuesto de organoboro u organoborato; alternativamente, un compuesto iónico ionizante; alternativamente, un compuesto de organozinc; alternativamente, un compuesto de organomagnesio; o alternativamente, un compuesto de organolitio.

Ejemplos no limitativos específicos de compuestos de organoaluminio adecuados pueden incluir trimetilaluminio (TMA), trietilaluminio (TEA), tri-n-propilaluminio (TNPA), tri-n-butilaluminio (TNBA), triisobutilaluminio (TIBA), tri-n-hexilalominio, tri-n-octilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, etóxido de dietilaluminio, cloruro de dietilaluminio y similares, o combinaciones de los mismos. Ejemplos representativos y no limitativos de aluminoxanos se incluyen metilaluminoxano, metilaluminoxano modificado, etilaluminoxano, n-propilaluminoxano, iso-propilaluminoxano, n-butilaluminoxano, t-butilaluminoxano, sec-butilaluminoxano, iso-butilaluminoxano, 1-pentilaluminoxano, 2-pentilaluminoxano, 3-pentilaluminoxano, isopentilaluminoxano, neopentilaluminoxano y similares, o cualquier combinación de los mismos. Ejemplos representativos y no limitantes de compuestos de organoboro/organoborato incluyen tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de litio, tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de trifenilcarbenio, tris(pentafluorofenil)boro, tris[3,5-bis(trifluorometil)fenil]boro y similares, o mezclas de los mismos.

Ejemplos de compuestos iónicos ionizantes pueden incluir, pero no se limitan a, los siguientes compuestos: tetrakis(p-tolil)borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(m-tolil)borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis [3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(p-tolil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(m-tolil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(p-tolil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(m-tolil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis [3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de trifenilcarbenio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(p-tolil)borato de tropilio, tetrakis(m-tolil)borato de tropilio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)borato de tropilio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)borato de tropilio, tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de tropilio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de tropilio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de litio, tetrafenilborato de litio, tetrakis(p-tolil)borato de litio, tetrakis(m-tolil)borato de litio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)borato de litio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)borato de litio, tetrafluoroborato de litio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de sodio, tetrafenilborato de sodio, tetrakis(p-tolil)borato de sodio, tetrakis(m-tolil)borato de sodio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)borato de sodio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)borato de sodio, tetrafluoroborato de sodio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de potasio, tetrafenilborato de potasio, tetrakis(p-tolil)borato de potasio, tetrakis(m-tolil)borato de potasio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)borato de potasio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)borato de potasio, tetrafluoroborato de potasio, tetrakis(pentafluorofenil)aluminato de litio, tetrafenilaluminato de litio, tetrakis(p-tolil)aluminato de litio, tetrakis(m-tolil)aluminato de litio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)aluminato de litio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)aluminato de litio, tetrafluoroaluminato de litio, tetrakis(pentafluorofenil)aluminato de sodio, tetrafenilaluminato de sodio, tetrakis(p-tolil)aluminato de sodio, tetrakis(m-tolil)aluminato de sodio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)aluminato de sodio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)aluminato de sodio, tetrafluoroaluminato de sodio, tetrakis(pentafluorofenil)aluminato de potasio, tetrafenilaluminato de potasio, tetrakis(p-tolil)aluminato de potasio, tetrakis(m-tolil)aluminato de potasio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)aluminato de potasio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)aluminato de potasio, tetrafluoroaluminato de potasio y similares o combinaciones de los mismos.

Compuestos de organozinc ilustrativos que pueden usarse como co-catalizadores pueden incluir, pero no se limitan a, dimetilzinc, dietilzinc, dipropilzinc, dibutilzinc, dineopentilzinc, di(trimetilsilil)zinc, di(trietilsilil)zinc, di(triisoproplisilil)zinc, di(trifenilsilil)zinc, di(alildimetilsilil)zinc, di(trimetilsililmetil)zinc, y similares, o combinaciones de los mismos.

De manera similar, compuestos de organomagnesio ilustrativos pueden incluir, pero no se limitan a, dimetilmagnesio, dietilmagnesio, dipropilmagnesio, dibutilmagnesio, dineopentilmagnesio, di(trimetilsililmetil)magnesio, cloruro de metilmagnesio, cloruro de etilmagnesio, cloruro de propilmagnesio, cloruro de butilmagnesio, cloruro de neopentilmagnesio, cloruro de trimetilsililmetilmagnesio, bromuro de metilmagnesio, bromuro de etilmagnesio, bromuro de propilmagnesio, bromuro de butilmagnesio, bromuro de neopentilmagnesio, bromuro de trimetilsililmetilmagnesio, yoduro de metilmagnesio, yoduro de etilmagnesio, yoduro de propilmagnesio, yoduro de butilmagnesio, yoduro de neopentilmagnesio, yoduro de trimetilsililmetilmagnesio, etóxido de metilmagnesio, etóxido de etilmagnesio, etóxido de propilmagnesio, etóxido de butilmagnesio, etóxido de neopentilmagnesio, etóxido de trimetilsililmetilmagnesio, propóxido de metilmagnesio, propóxido de etilmagnesio, propóxido de propilmagnesio, propóxido de butilmagnesio, propóxido de neopentilmagnesio, propóxido de trimetilsililmetilmagnesio, fenóxido de metilmagnesio, fenóxido de etilmagnesio, fenóxido de propilmagnesio, fenóxido de butilmagnesio, fenóxido de neopentilmagnesio, fenóxido de trimetilsililmetilmagnesio, y similares, o cualesquiera combinaciones de los mismos.

Asimismo, compuestos de organolitio ilustrativos pueden incluir, pero no se limitan a, metilitio, etilitio, propilitio, butilitio (por ejemplo, t-butilitio), neopentilitio, trimetilsililmetilitio, fenilitio, tolilitio, xililitio, benzilitio, (dimetilfenil)metilitio, alilitio, y similares, o combinaciones de los mismos.

Los co-catalizadores que se pueden usar en las composiciones catalíticas de esta invención no están limitados a los co-catalizadores descritos anteriormente. Otros co-catalizadores adecuados son bien conocidos por los expertos en la técnica, que incluyen, por ejemplo, los descritos en las patentes de Estados Unidos núms. 3,242,099, 4,794,096, 4,808,561, 5,576,259, 5,807,938, 5,919,983, 7,294,599 7,601,665, 7,884,163, 8,114,946, y 8,309,485, los que se incorporan en la presente descripción como referencia en su totalidad.

Monómeros de olefina

Los reactivos insaturados que se pueden emplear con composiciones catalíticas y los procedimientos de polimerización de esta invención pueden incluir, típicamente, compuestos de olefina que tienen de 2 a 30 átomos de carbono por molécula y que tienen al menos un enlace doble olefínico. Esta invención abarca procedimientos de homopolimerización mediante el uso de una única olefina, tal como etileno o propileno, así como reacciones de copolimerización, terpolimerización, etc., mediante el uso de un monómero de olefina con al menos un compuesto olefínico diferente. Por ejemplo, los copolímeros, terpolímeros, etc., de etileno resultantes generalmente pueden contener una cantidad mayoritaria de etileno (>50 por ciento en moles) y una cantidad minoritaria de comonómero (<50 por ciento en moles), aunque esto no es un requerimiento. Los comonómeros que se pueden copolimerizar con etileno suelen tener de 3 a 20 átomos de carbono, o de 3 a 10 átomos de carbono, en su cadena molecular.

En esta invención pueden emplearse olefinas acíclicas, cíclicas, policíclicas, (α) terminales, internas, lineales, ramificadas, sustituidas, no sustituidas, funcionalizadas y no funcionalizadas. Por ejemplo, los compuestos insaturados típicos que se pueden polimerizar con las composiciones catalíticas de esta invención pueden incluir, pero no se limitan a, etileno, propileno, 1-buteno, 2-buteno, 3-metil-1-buteno, isobutileno, 1-penteno, 2-penteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 2-hexeno, 3-hexeno, 3-etil-1-hexeno, 1-hepteno, 2-hepteno, 3-hepteno, los cuatro octenos normales (por ejemplo, 1-octeno), los cuatro nonenos normales, los cinco decenos normales y similares, o mezclas de dos o más de estos compuestos. Las olefinas cíclicas y bicíclicas que incluyen, pero no se limitan a, ciclopenteno, ciclohexeno, norbornileno, norbornadieno y similares, también se pueden polimerizar tal como se describe en la presente descripción. En la presente invención, también se puede emplear estireno como monómero. En un aspecto, el monómero de olefina puede comprender una olefina C_2-C_{20}; alternativamente, una alfa-olefina C_2-$C_{20;}$ alternativamente, una olefina C_2-C_{10}; alternativamente, una alfa-olefina C_2-$C_{10;}$ alternativamente, el monómero de olefina puede comprender etileno; o alternativamente, el monómero de olefina puede comprender propileno.

Cuando se desea un copolímero (o alternativamente, un terpolímero), el monómero de olefina y el comonómero de olefina pueden comprender, independientemente, por ejemplo, una alfa-olefina C_2-C_{20}. En algunos aspectos, el monómero de olefina puede comprender etileno o propileno, el que se copolimeriza con al menos un comonómero (por ejemplo, una alfa-olefina C_2-C_{20}, una alfa-olefina C_3-C_{20}, etc.). Según un aspecto de la presente invención, el monómero de olefina utilizado en el procedimiento de polimerización puede comprender etileno. En este aspecto, ejemplos de comonómeros de olefina adecuados pueden incluir, pero no se limitan a, propileno, 1-buteno, 2-buteno, 3-metil-1-buteno, isobutileno, 1-penteno, 2-penteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 2-hexeno, 3-etil-1-hexeno, 1-hepteno, 2-hepteno, 3-hepteno, 1-octeno, 1-deceno, estireno y similares, o combinaciones de los mismos. De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, el monómero de olefina puede comprender etileno y el comonómero puede comprender una alfa-olefina C_3-C_{10}; alternativamente, el comonómero puede comprender 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, estireno o cualquier combinación de los mismos; alternativamente, el comonómero puede comprender 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, o cualquier combinación de los mismos; alternativamente, el comonómero puede comprender 1-buteno; alternativamente, el comonómero puede comprender 1-hexeno; o alternativamente, el comonómero puede comprender 1-octeno.

En general, la cantidad de comonómero introducida en un sistema reactor de polimerización para producir un copolímero puede ser de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 50 por ciento en peso del comonómero con base en el peso total del monómero y comonómero. Según otro aspecto de la presente invención, la cantidad de comonómero introducida en un sistema reactor de polimerización puede ser de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 40 por ciento en peso del comonómero con base en el peso total del monómero y comonómero. En todavía otro aspecto, la cantidad de comonómero introducida en un sistema reactor de polimerización puede ser de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 35 por ciento en peso del comonómero con base en el peso total del monómero y comonómero. Incluso en otro aspecto, la cantidad de comonómero introducida en un sistema reactor de polimerización puede ser de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 20 por ciento en peso del comonómero con base en el peso total del monómero y comonómero.

Si bien no se pretende la limitación por esta teoría, se cree que cuando se usan olefinas ramificadas, sustituidas o funcionalizadas como reactivos, un impedimento estérico puede impedir y/o ralentizar el procedimiento de polimerización. Así, no se esperaría que las porciones ramificadas y/o cíclicas de la olefina eliminadas en cierta medida del doble enlace carbono-carbono impidieran la reacción en la manera en que lo harían los mismos sustituyentes de la olefina situados más próximos al doble enlace carbono-carbono.

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, al menos un monómero/reactivo puede ser etileno (o propileno), de manera que la reacción de polimerización puede ser una homopolimerización que solo involucra etileno (o propileno) o una copolimerización con una olefina acíclica, cíclica, terminal, interna, lineal, ramificada, sustituida o no sustituida diferente. Además, las composiciones catalíticas de esta invención pueden usarse en la polimerización de compuestos diolefínicos que incluyen, pero no se limitan a, 1,3-butadieno, isopreno, 1,4-pentadieno y 1,5-hexadieno.

Composiciones catalíticas

En algunos aspectos, la presente invención puede emplear composiciones catalíticas que contienen el componente catalítico I, componente catalítico II, un activador (uno o más de uno), y opcionalmente, un co-catalizador. Estas composiciones catalíticas pueden utilizarse para producir poliolefinas - homopolímeros, copolímeros, y similares - para una variedad de aplicaciones de uso final. Los componentes catalíticos I y II se analizaron anteriormente. En aspectos de la presente invención, se contempla que la composición catalítica pueda contener más de un compuesto de metaloceno del componente catalítico I y/o más de un compuesto de metaloceno del componente catalítico II. Además, pueden emplearse compuestos catalíticos adicionales - distintos de los especificados como componente catalítico I o II - en las composiciones catalíticas y/o los procedimientos de polimerización, siempre que el(los) compuesto(s) catalítico(s) adicional(es) no limite(n) las ventajas descritas en la presente descripción. Adicionalmente, también puede usarse más de un activador.

Los compuestos de metaloceno del componente catalítico I se discutieron anteriormente. Por ejemplo, en algunos aspectos, el componente catalítico I puede comprender (o consistir esencialmente en, o consistir en) un compuesto

de metaloceno puenteado con la Fórmula (I). Los compuestos de metaloceno puenteados del componente catalítico I también se discutieron anteriormente. Por ejemplo, en algunos aspectos, el componente catalítico II puede comprender (o consistir esencialmente en, o consistir en) un compuesto de metaloceno con la Fórmula (II).

Generalmente, las composiciones catalíticas de la presente invención pueden comprender un componente catalítico I, componente catalítico II, y un activador. En aspectos de la invención, el activador puede comprender un soporte activador (por ejemplo, un soporte activador que comprende un óxido sólido tratado con un anión electroaceptor). Los soportes activadores útiles en la presente invención se discutieron anteriormente. Opcionalmente, dichas composiciones catalíticas pueden comprender además uno o más de un compuesto o compuestos co-catalizadores (co-catalizadores adecuados, tales como compuestos de organoaluminio, también se discutieron anteriomente). Así, una composición catalítica de esta invención puede comprender un componente catalítico I, componente catalítico II, un soporte activador y un compuesto de organoaluminio. Por ejemplo, el soporte activador puede comprender (o consistir esencialmente en, o consistir en) alúmina fluorada, alúmina clorada, alúmina bromada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina clorada, sílice-alúmina bromada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-zirconia fluorada, sílice-zirconia clorada, sílice-zirconia bromada, sílice-zirconia sulfatada, sílice-titania fluorada, alúmina recubierta con sílice fluorada, alúmina revestida con sílice sulfatada, alúmina revestida con sílice fosfatada, y similares, o combinaciones las mismas; alternativamente, el soporte activador puede comprender (o consistir esencialmente en, o consistir en) un óxido sólido fluorado y/o un óxido sólido sulfatado. Adicionalmente, el compuesto de organoaluminio puede comprender (o consistir esencialmente en, o consistir en) trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-n-propilaluminio, tri-n-butilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, etóxido de dietilaluminio, cloruro de dietilaluminio y similares, o combinaciones de los mismos. En consecuencia, una composición catalítica consistente con aspectos de la invención puede comprender (o consistir esencialmente en, o consistir en) un compuesto de metaloceno a base de zirconio o hafnio puenteado; un compuesto de metaloceno a base de zirconio o hafnio puenteado con un grupo fluorenilo; alúmina sulfatada (o sílice-alúmina fluorada, o alúmina recubierta con sílice fluorada); y trietilaluminio (o triisobutilaluminio).

En otro aspecto de la presente invención, se proporciona una composición catalítica que comprende el componente catalizador I, componente catalítivo II, un soporte de activador y un compuesto de organoaluminio, en donde esta composición catalítica está sustancialmente libre de aluminoxanos, compuestos de organoboro u organoborato, compuestos iónicos ionizantes y/u otros materiales similares; alternativamente, sustancialmente libre de aluminoxanos; alternativamente, sustancialmente libre de compuestos de organoboro u organoborato; o alternativamente, sustancialmente libre de compuestos iónicos ionizantes. En estos aspectos, la composición catalítica tiene actividad catalítica, que se discutirá a continuación, en ausencia de estos materiales adicionales. Por ejemplo, una composición catalítica de la presente invención puede consistir esencialmente en el componente catalítico I, componente catalítico II, un soporte de activador y un compuesto de organoaluminio, en donde no existen otros materiales presentes en la composición catalítica que aumentarían/reducirían la actividad de la composición catalítica por más de aproximadamente un 10 % de la actividad catalítica de la composición catalítica en la ausencia de dichos materiales.

Sin embargo, en otros aspectos de esta invención, pueden emplearse estos activadores/co-catalizadores. Por ejemplo, una composición catalítica que comprenda componente catalítico I, componente catalítico II y un soporte activador puede comprender además un co-catalizador opcional. Co-catalizadores adecuados en este aspecto pueden incluir, pero no se limitan a, compuestos de aluminoxano, compuestos de organoboro u organoborato, compuestos iónicos ionizantes, compuestos de organoaluminio, compuestos de organozinc, compuestos de organomagnesio, compuestos de organolitio, y similares o cualquier combinación de los mismos; o alternativamente, compuestos de organoaluminio, compuestos de organozinc, compuestos de organomagnesio, compuestos de organolitio o cualquier combinación de los mismos. Puede haber más de un co-catalizador en la composición catalítica.

En un aspecto diferente, se proporciona una composición catalítica que no requiere un soporte activador. Dicha composición catalítica puede comprender componente catalítico I, componente catalítico II y un activador, en donde el activador comprende un compuesto de aluminoxano, un compuesto de organoboro u organoborato, un compuesto iónico ionizante, o combinaciones de los mismos.

En un aspecto particular contemplado en la presente descripción, la composición catalítica es una composición catalítica que comprende un activador (uno o más de uno), solo un compuesto de metaloceno del componente catalítico I, y solo un compuesto de metaloceno del componente catalítico II. En estos y otros aspectos, la composición catalítica puede comprender un activador (por ejemplo, un soporte activador que comprende un óxido sólido tratado con un anión electroaceptor); solo un compuesto de metaloceno a base de zirconio o hafnio puenteado; y solo un compuesto de metaloceno a base de zirconio o hafnio puenteado con un grupo fluorenilo.

Esta invención abarca además métodos para preparar estas composiciones catalíticas, tales como, por ejemplo, poner en contacto los componentes catalíticos respectivos en cualquier orden o secuencia.

De acuerdo con un aspecto de esta invención, la relación en peso del componente catalítico I al componente catalítico II en la composición catalítica puede estar en un intervalo de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 1:10, de aproximadamente 8:1 a aproximadamente 1:8, de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 1:5, de

aproximadamente 4:1 a aproximadamente 1:4, de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 1:3, de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 1:2, de aproximadamente 1,5:1 a aproximadamente 1:1,5, de aproximadamente 1,25:1 a aproximadamente 1:1,25 o de aproximadamente 1,1:1 a aproximadamente 1:1,1.

Generalmente, la relación en peso del compuesto de organoaluminio al soporte activador puede estar en un intervalo de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 1:1000. Si se emplea más de un compuesto de organoaluminio y/o más de un soporte activador, esta relación se basa en el peso total de cada componente respectivo. En otro aspecto, la relación en peso del compuesto de organoaluminio al soporte activador puede estar en un intervalo de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 1:100 o de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:50.

En algunos aspectos de esta invención, la relación en peso de compuestos de metaloceno (total de componente catalítico I y II) al soporte activador puede estar en un intervalo de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:1 000 000. Si se emplea más de un soporte activador, esta relación se basa en el peso total del soporte activador. En otro aspecto, esta relación en peso puede estar en un intervalo de aproximadamente 1:5 a aproximadamente 1:100000 o de aproximadamente 1:10 a aproximadamente 1:10000. En otro aspecto más, la relación en peso de los compuestos de metaloceno al soporte activador puede estar en un intervalo de aproximadamente 1:20 a aproximadamente 1:1000.

Las composiciones catalíticas de la presente invención tienen generalmente una actividad catalítica mayor de aproximadamente 100 gramos de polietileno (homopolímero, copolímero, etc., según lo requiera el contexto) por gramo de soporte activador por hora (abreviado g/g/h). En otro aspecto, la actividad catalítica puede ser mayor de aproximadamente 150, mayor que aproximadamente 250 o mayor que aproximadamente 500 g/g/h. En aún otro aspecto, las composiciones catalíticas de esta invención pueden caracterizarse por tener una actividad catalítica mayor de aproximadamente 550, mayor que aproximadamente 650 o mayor que aproximadamente 750 g/g/h. Sin embargo, en otro aspecto, la actividad catalítica puede ser mayor que aproximadamente 1000 g/g/h, mayor que aproximadamente 2000 g/g/h, o mayor que aproximadamente 3000 g/g/h, y con frecuencia tan alta como 5000-10 000 g/g/h. Los intervalos ilustrativos y no limitantes para la actividad catalítica incluyen de aproximadamente 150 a aproximadamente 10 000, de aproximadamente 500 a aproximadamente 7500, o de aproximadamente 1000 a aproximadamente 5000 g/g/h, y similares. Estas actividades se miden en condiciones de polimerización en suspensión, con un co-catalizador de triisobutilaluminio, mediante el uso de isobutano como diluyente, a una temperatura de polimerización de aproximadamente 90 ºC y una presión de reactor de aproximadamente 390 psig. Por otra parte, en algunos aspectos, el soporte activador puede comprender alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada, o alúmina recubierta con sílice fluorada, aunque no se limita a los mismos.

Procedimientos de polimerización

Las composiciones catalíticas de la presente invención se pueden usar para polimerizar olefinas para formar homopolímeros, copolímeros, terpolímeros y similares. Uno de dichos procedimientos para polimerizar olefinas en presencia de una composición catalítica de la presente invención puede comprender poner en contacto la composición catalítica con un monómero de olefina y, opcionalmente, un comonómero de olefina (uno o más) en un sistema reactor de polimerización en condiciones de polimerización para producir un polímero de olefina, en donde la composición catalítica puede comprender el componente catalítico I, componente catalítico II, un activador y un co-catalizador opcional. Los componentes catalíticos I y II se discuten en la presente descripción. Por ejemplo, el componente catalítico I puede comprender un compuesto de metaloceno no puenteado que tiene la Fórmula (I), y el componente catalítico II puede comprender un compuesto de metaloceno puenteado que tiene la Fórmula (II).

Según un aspecto de la invención, el procedimiento de polimerización puede emplear una composición catalítica que comprende el componente catalítico I, el componente catalítico II, y un activador, en donde el activador comprende un soporte activador. Los soportes activadores útiles en los procedimientos de polimerización de en la presente invención se discutieron en la presente descripción. La composición catalítica, opcionalmente, puede comprender además uno o más de un compuesto o compuestos de organoaluminio (u otro co-catalizador adecuado). Así, un procedimiento para polimerizar olefinas en presencia de una composición catalítica puede emplear una composición catalítica que comprenda componente catalítico I, componente catalítico II un soporte activador y un compuesto de organoaluminio. En algunos aspectos, el soporte activador puede comprender (o consistir esencialmente en, o consistir en) alúmina fluorada, alúmina clorada, alúmina bromada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina clorada, sílice-alúmina bromada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-zirconia fluorada, sílice-zirconia clorada, sílice-zirconia bromada, sílice-zirconia sulfatada, sílice-titania fluorada, alúmina recubierta con sílice fluorada, alúmina revestida con sílice sulfatada, alúmina revestida con sílice fosfatada, y similares, o combinaciones de los mismos; o alternativamente un óxido sólido fluorado y/o un óxido sólido sulfatado. En algunos aspectos, el compuesto de organoaluminio puede comprender (o consistir esencialmente en, o consistir en) trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-n-propilaluminio, tri-n-butilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, etóxido de dietilaluminio, cloruro de dietilaluminio y similares, o combinaciones de los mismos.

Según otro aspecto de la invención, el procedimiento de polimerización puede emplear una composición catalítica que comprenda componente catalítico I, componente catalítico II, un soporte activador y un co-catalizador opcional, en donde el co-catalizador puede comprender un compuesto de aluminoxano, un compuesto de organoboro u organoborato, un compuesto iónico ionizante, un compuesto de organoaluminio, un compuesto de organozinc, un

compuesto de organomagnesio, o un compuesto de organolitio, o cualquier combinación de los mismos. Por lo tanto, los aspectos de esta invención se dirigen a un procedimiento para polimerizar olefinas en presencia de una composición catalítica, comprendiendo los procedimientos poner en contacto una composición catalítica con un monómero de olefina y opcionalmente un comonómero (uno o más) de olefina en condiciones de polimerización para producir un polímero de olefina, y la composición catalítica puede comprender componente catalítico I, componente catalítico II, un soporte activador y un compuesto de aluminoxano; alternativamente, componente catalítico I, componente catalítico II, un soporte activador y un compuesto de organoboro o organoborato; alternativamente, componente catalítico I, componente catalítico II, un soporte activador y un compuesto iónico ionizante; alternativamente, componente catalítico I, componente catalítico II, un soporte activador y un compuesto de organoaluminio; alternativamente, componente catalítico I, componente catalítico II, un soporte activador y un compuesto de organozinc; alternativamente, componente catalítico I, componente catalítico II, un soporte activador y un compuesto de organomagnesio; o alternativamente, componente catalítico I, componente catalítico II, un soporte activador y un compuesto de organolitio. Asimismo, puede emplearse más de un co-catalizador, por ejemplo, un compuesto de organoaluminio y un compuesto de aluminoxano, un compuesto de organoaluminio y un compuesto iónico ionizante, etc.

Según otro aspecto de la invención, el procedimiento de polimerización puede emplear una composición catalítica que comprende solo un compuesto de metaloceno del componente catalítico I, solo un compuesto de metaloceno del componente catalítico II, un soporte activador, y un compuesto de organoaluminio.

Según otro aspecto más de la invención, el procedimiento de polimerización puede emplear una composición catalítica que comprenda componente catalítico I, componente catalítico II, y un activador, en donde el activador comprende un compuesto de aluminoxano, un compuesto de organoboro u organoborato, un compuesto iónico ionizante, o combinaciones de los mismos.

Las composiciones catalíticas de la presente invención se prevén para cualquier método de polimerización de olefinas que utilice varios tipos de reactores o sistemas de reactor de polimerización. El sistema reactor de polimerización puede incluir cualquier reactor de polimerización capaz de polimerizar monómeros y comonómeros de olefinas (uno o más de un comonómero) para producir homopolímeros, copolímeros, terpolímeros y similares. Los diversos tipos de reactores incluyen aquellos a los que se puede hacer referencia como un reactor discontinuo, reactor de suspensión, reactor de fase gaseosa, reactor de disolución, reactor a presión elevada, reactor tubular, reactor autoclave y similares o combinaciones de los mismos. Las condiciones de polimerización adecuadas se usan para los diversos tipos de reactor. Los reactores de fase gaseosa pueden comprender reactores de lecho fluidizado o reactores horizontales escalonados. Los reactores de suspensión pueden comprender bucles verticales u horizontales. Los reactores a presión elevada pueden comprender reactores tubulares o autoclaves. Los tipos de reactores pueden incluir procesos por lotes o continuos. Los procedimientos continuos pueden usar descarga de productos continua o intermitente. Los procedimientos también pueden incluir reciclaje directo total o parcial de monómeros, comonómeros y/o diluyentes sin reaccionar.

Los sistemas reactores de polimerización de la presente invención pueden comprender un tipo de reactor en un sistema o múltiples reactores del mismo tipo o de tipo diferente (por ejemplo, un reactor único, un reactor dual, más de dos reactores). La producción de polímeros en múltiples reactores puede incluir varias etapas en al menos dos reactores de polimerización separados interconectados mediante un dispositivo de transferencia, lo que hace posible transferir los polímeros producidos en el primer reactor de polimerización al segundo reactor. Las condiciones de polimerización deseadas en uno de los reactores pueden diferir de las condiciones de operación del(de los) otro(s) reactor(es). Alternativamente, la polimerización en múltiples reactores puede incluir la transferencia manual del polímero de un reactor a reactores posteriores para la polimerización continua. Múltiples sistemas de reactores pueden incluir cualquier combinación que incluye, pero no se limita a, reactores con bucles múltiples, reactores de fase gaseosa múltiples, una combinación de reactores de fase gaseosa y de bucle, múltiples reactores a presión elevada o una combinación de reactores a presión elevada tipo bucle y/o de fase gaseosa. Los reactores múltiples pueden operar en serie, en paralelo o ambos. Por consiguiente, la presente invención comprende sistemas reactores de polimerización que comprenden un reactor único, que comprenden dos reactores y que comprenden más de dos reactores. El sistema reactor de polimerización, en determinados aspectos de la presente invención, puede comprender un reactor de suspensión, un reactor de fase gaseosa, un reactor de disolución, así como combinaciones de múltiples reactores de los mismos.

Según un aspecto de la invención, el sistema reactor de polimerización puede comprender al menos un reactor de suspensión en bucle que comprende bucles verticales u horizontales. Cuando se produce la polimerización, se pueden alimentar de manera continua monómeros, diluyentes, catalizadores y comonómeros a un reactor en bucle. Por lo general, los procesos continuos pueden comprender la introducción continua de un monómero/comonómero, un catalizador y un diluyente en un reactor de polimerización y la eliminación continua de este reactor de una suspensión que comprende partículas de polímero y el diluyente. El efluyente del reactor puede ser sometido a vaporización instantánea para eliminar el polímero sólido de los líquidos que comprenden el diluyente, monómero y/o comonómero. Es posible emplear tecnologías diversas en esta etapa de separación que incluyen, pero no se limitan a, la vaporización instantánea que puede incluir cualquier combinación de adición de calor y reducción de presión, separación mediante acción ciclónica ya sea en un separador ciclónico o hidrociclónico o mediante centrifugación.

Un proceso de polimerización en suspensión típico (también conocido como el proceso de formación de partículas) se describe, por ejemplo, en las patentes de Estados Unidos núms. 3,248,179, 4,501,885, 5,565,175, 5,575,979, 6,239,235, 6,262,191 y 6,833,415 cada una de las cuales se incorpora en la presente descripción como referencia en su totalidad.

Los diluyentes adecuados utilizados en la polimerización de suspensión incluyen, pero no se limitan a, el monómero que se polimeriza y los hidrocarburos que son líquidos en condiciones de polimerización. Ejemplos de diluyentes adecuados incluyen, pero no están limitados a, hidrocarburos tales como propano, ciclohexano, isobutano, n-butano, n-pentano, isopentano, neopentano y n-hexano. Algunas reacciones de polimerización en bucle pueden ocurrir en condiciones masivas donde no se usa diluyente. Un ejemplo es la polimerización de monómero de propileno como se describe en la Patente de Estados Unidos núm. 5,455,314, la que se incorpora como referencia en la presente descripción en su totalidad.

Según otro aspecto más de la presente invención, el sistema reactor de polimerización puede comprender al menos un reactor de fase gaseosa. Dichos sistemas pueden emplear una corriente de reciclado continua que contiene uno o más monómeros que se hace circular en forma continua a través de un lecho fluidizado en presencia del catalizador en condiciones de polimerización. Se puede retirar una corriente de reciclado del lecho fluidizado y reciclarlo de vuelta al reactor. Simultáneamente, se puede retirar el producto polimérico del reactor y se puede añadir un nuevo monómero o monómero fresco para reemplazar el monómero polimerizado. Dichos reactores de fase gas pueden comprender un proceso de polimerización en fase gas de varias etapas de olefinas en el que se polimerizan las olefinas en la fase gas en al menos dos zonas independientes de polimerización de fase gas mientras se alimenta un polímero que contiene catalizador formado en una primera zona de polimerización a una segunda zona de polimerización. Un tipo de reactor en fase gaseosa se describe en las patentes de ESTADOS UNIDOS núm. 5,352,749, 4,588,790 y 5,436,304, que se incorpora como referencia en la presente descripción en su totalidad.

Según todavía otro aspecto de la invención, un reactor de polimerización a presión elevada puede comprender un reactor tubular o un reactor autoclave. Los reactores tubulares pueden tener varias zonas donde se añaden catalizadores, iniciadores o monómeros sin procesar. Una corriente gaseosa inerte puede arrastrar el monómero e introducirlo en una zona del reactor. Una corriente gaseosa puede arrastrar iniciadores, catalizadores y/o componentes catalíticos e introducirlos en otra zona del reactor. Las corrientes gaseosas pueden mezclarse para la polimerización. Se puede emplear calor y presión en forma adecuada para obtener condiciones de reacción de polimerización óptimas.

Según otro aspecto más de la invención, el sistema reactor de polimerización puede comprender un reactor de polimerización de disolución en donde se pone en contacto el monómero (y comonómero, si se utiliza) con la composición catalítica mediante agitación adecuada u otros medios. Puede emplearse un portador que comprende un diluyente orgánico inerte o monómero en exceso. Si se desea, puede ponerse el monómero/comonómero en contacto con el producto de la reacción catalítica en la fase de vapor, en presencia o en ausencia de material líquido. La zona de polimerización se mantiene a temperaturas y presiones que darán como resultado la formación de una disolución del polímero en un medio de reacción. Se puede emplear agitación para obtener mejor control de la temperatura y para mantener uniforme las mezclas de polimerización en toda la zona de polimerización. Se utilizan medios adecuados para disipar el calor exotérmico de la polimerización.

Los sistemas reactores de polimerización adecuados para la presente invención pueden comprender adicionalmente cualquier combinación de al menos un sistema de alimentación de materia prima, al menos un sistema de alimentación de catalizadores o componentes catalíticos, y/o al menos un sistema de recuperación de polímeros. Los sistemas reactores adecuados para la presente invención pueden comprender adicionalmente sistemas de purificación de materia prima, preparación y almacenamiento de catalizadores, extrusión, enfriamiento del reactor, recuperación de polímeros, fraccionamiento, reciclado, almacenamiento, carga, análisis de laboratorio y control de procedimientos.

Las condiciones de polimerización que se controlan para determinar la eficacia y proporcionar al polímero las propiedades deseadas pueden incluir temperatura, presión y las concentraciones de varios reactivos. La temperatura de polimerización puede afectar a la productividad catalítica, al peso molecular del polímero y a la distribución de peso molecular. Según a la ecuación de la energía libre de Gibbs, cualquier temperatura por debajo de la temperatura de despolimerización puede ser una temperatura de polimerización adecuada. Normalmente, esto incluye de aproximadamente 60 °C a aproximadamente 280 °C, por ejemplo, o de aproximadamente 60 °C a aproximadamente 120 °C, según el tipo(s) de reactor(es) de polimerización. En algunos sistemas de reactor, la temperatura de polimerización generalmente puede encontrarse dentro de un intervalo de aproximadamente 70 °C a aproximadamente 100 °C, o de aproximadamente 75 °C a aproximadamente 95 °C. Se pueden mantener diversas condiciones de polimerización sustancialmente constantes, por ejemplo, para la producción de un grado particular de polímero de olefina.

Las presiones adecuadas también variarán de acuerdo con el tipo de reactor y de polimerización. Típicamente, la presión para las polimerizaciones en fase líquida en un reactor de bucle es menor que 6,9 MPa (1000 psig). La presión para la polimerización en fase gaseosa es normalmente de aproximadamente de 1,4 MPa a 3,4 MPa (200 psig a 500 psig). Generalmente, la polimerización a presión elevada en reactores tubulares o autoclaves se realiza a aproximadamente 138 MPa a 517 MPa (20000 psig a 75000 psig). Los reactores de polimerización también pueden

operar en una región supercrítica que ocurre generalmente a mayores temperaturas y presiones. La operación por encima del punto crítico de un diagrama de presión/temperatura (fase supercrítica) puede ofrecer ventajas.

Aspectos de esta invención se dirigen a procedimientos de polimerización de olefinas que comprenden poner en contacto una composición catalítica con un monómero de olefina y un comonómero de olefina opcional en condiciones de polimerización para producir un polímero de olefina. El polímero de olefina (por ejemplo, copolímero de etileno) producido mediante el proceso puede tener cualquiera de las propiedades del polímero descritas en la presente descripción, por ejemplo, una densidad mayor que o igual a aproximadamente 0,945 g/cm^3, y/o un índice de fusión a carga alta (HLMI) en un intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 25 g/10 min, y/o un peso molecular máximo (Mp) en un intervalo de aproximadamente 52 000 a aproximadamente 132 000 g/mol, y/o una resistencia al agrietamiento por tensión ambiental (ESCR) de al menos 250 horas, y/o un peso molecular promedio en peso (Mw) en un intervalo de aproximadamente 275 000 a aproximadamente 800 000 g/mol, y/o un peso molecular promedio en número (Mn) en un intervalo de aproximadamente 20 000 a aproximadamente 60 000 g/mol, y/o una relación de Mw/Mn en un intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 22, y/o niveles bajos de ramificaciones de cadena larga (LCB), y/o una distribución inversa de comonómero, y/o una distribución de peso molecular bimodal.

Los aspectos esta invención también se dirigen a procedimientos de polimerización de olefinas que se llevan a cabo en ausencia de hidrógeno añadido. Un procedimiento de polimerización de olefinas de esta invención puede comprender poner en contacto la composición catalítica con un monómero de olefina y, opcionalmente, un comonómero de olefina en condiciones de polimerización para producir un polímero de olefina, en donde la composición catalítica puede comprender componente catalítico I, componente catalítico II, un activador y un co-catalizador opcional, y en donde el procedimiento de polimerización se lleva a cabo en ausencia de hidrógeno añadido (no se añade hidrógeno al sistema reactor de polimerización). Tal como lo reconocería un experto en la técnica, el hidrógeno se puede generar *in situ* mediante composiciones catalíticas de metaloceno en varios procedimientos de polimerización de olefinas y la cantidad generada puede variar dependiendo de la composición catalítica y los compuestos de metaloceno específicos empleados, el tipo de procedimiento de polimerización usado, las condiciones de reacción de polimerización utilizadas, y así sucesivamente.

En otros aspectos, puede ser deseable llevar a cabo el procedimiento de polimerización en presencia de una determinada cantidad de hidrógeno añadido. De acuerdo con esto, un procedimiento para polimerizar olefinas de esta invención puede comprender poner en contacto la composición catalítica con un monómero de olefina y, opcionalmente, un comonómero de olefina en un sistema reactor de polimerización en condiciones de polimerización para producir un polímero de olefina, en donde la composición catalítica comprende componente catalítico I, componente catalítico II, un activador y un co-catalizador opcional, y en donde el procedimiento de polimerización se lleva a cabo en presencia de hidrógeno añadido (se añade hidrógeno al sistema reactor de polimerización). Por ejemplo, se puede controlar la relación de hidrógeno a monómero de olefina en el procedimiento de polimerización, con frecuencia mediante la relación de alimentación de hidrógeno respecto al monómero de olefina que entra en el reactor. La relación de hidrógeno añadido a monómero de olefina en el procedimiento se puede controlar en una relación en peso comprendida en un intervalo de aproximadamente 25 ppm a aproximadamente 1500 ppm, de aproximadamente 50 ppm a aproximadamente 1000 ppm o de aproximadamente 100 ppm a aproximadamente 750 ppm.

En algunos aspectos de esta invención, la relación de alimentación o reactivo de hidrógeno al monómero de olefina se puede mantener sustancialmente constante durante la realización de la polimerización para una calidad particular de polímero. Esto es, la relación hidrógeno:monómero de olefina puede seleccionarse a una relación particular en un intervalo de aproximadamente 5 ppm hasta aproximadamente 1000 ppm o similar, y puede mantenerse en una relación de dentro de aproximadamente +/- 25 % mientras se realiza la polimerización. Por ejemplo, si la relación objetivo es de 100 ppm, entonces mantener la relación hidrógeno:monómero de olefina sustancialmente constante implicaría mantener la relación de alimentación entre aproximadamente 75 ppm y aproximadamente 125 ppm. Además, la adición de comonómero (o comonómeros) puede ser sustancialmente constante, y generalmente lo es, mientras se realiza la polimerización para una calidad particular de polímero.

Sin embargo, en otros aspectos, se contempla que un monómero, comonómero (o comonómeros) y/o hidrógeno se pueden pulsar periódicamente al reactor, por ejemplo, de una manera similar a la que se emplea en la Patente de Estados Unidos núm. 5,739,220 y la Publicación de Patente de Estados Unidos núm. 2004/0059070, cuyas divulgaciones se incorporan en la presente descripción como referencia en su totalidad.

Es posible controlar la concentración de los reactivos que ingresan al sistema reactor de polimerización para producir resinas con determinadas propiedades físicas y mecánicas. El producto de uso final propuesto que estará formado por la resina polimérica y el método de formación de ese producto puede determinar en última instancia las propiedades y los atributos del polímero deseados. Las propiedades mecánicas incluyen ensayos de tensión, flexión, impacto, fluencia, relajación de tensión y dureza. Las propiedades físicas incluyen densidad, peso molecular, distribución de peso molecular, temperatura de fusión, temperatura de transición vítrea, temperatura de fusión de cristalización, densidad, estereorregularidad, crecimiento de fractura, ramificación de cadena larga y medidas reológicas.

Esta invención también se dirige a, y abarca, los polímeros (por ejemplo, copolímeros de etileno/α-olefina) producidos mediante cualquiera de los procedimientos de polimerización descritos en la presente descripción. Los artículos de fabricación se pueden conformar a partir de los polímeros producidos según esta invención y/o pueden comprenderlos.

Polímeros y artículos

Ciertos aspectos de esta invención se dirigen a resinas de poliolefina mejoradas para aplicaciones de moldeo por soplado, en comparación con las resinas convencionales producidas mediante el uso de sistemas catalíticos a base de cromo. Las resinas a base de cromo convencionales para aplicaciones de moldeo por soplado generalmente tienen una MWD amplia, hinchamiento del extrudido/en peso aceptable, alta resistencia al fundido y tiempo de colgado, y excelente procesabilidad global en una amplia gama de maquinarias de moldeo por soplado. A pesar de estos beneficios, se desean mejoras en la dureza, la resistencia al impacto y ESCR. Los polímeros de olefina descritos en la presente descripción, en ciertos aspectos, pueden proporcionar una combinación única de la facilidad de procesamiento típicamente asociada con las resinas a base de cromo convencionales (por ejemplo, hinchamiento del extrudido/en peso aceptable, alta resistencia a la fusión y tiempo de colgado, etcétera), junto con mejoras en la dureza, resistencia al impacto y ESCR sobre las resinas a base de cromo convencionales. Tales mejoras pueden dar como resultado piezas o artículos moldeados por soplado con una vida útil más larga, y pueden dar a los procesadores la oportunidad de calibrar o aplicar una pared delgada a las partes o artículos moldeados por soplado, lo que da como resultado un menor uso de resina y una reducción de costos.

Los polímeros de olefina comprendidos en la presente descripción pueden incluir cualquier polímero producido a partir de cualquier monómero(s) y comonómero(s) de olefina descritos en la presente descripción. Por ejemplo, el polímero de olefina puede comprender un homopolímero de etileno, un homopolímero de propileno, un copolímero de etileno (por ejemplo, etileno/α-olefina, etileno/1-buteno, etileno/1-hexeno, etileno/1-octeno, etc.), un copolímero de propileno, un terpolímero de etileno, un terpolímero de propileno y similares, que incluye combinaciones de los mismos. En un aspecto, el polímero de olefina puede ser un copolímero de etileno/1-buteno, un copolímero de etileno/1-hexeno o un copolímero de etileno/1-octeno, mientras que, en otro aspecto, el polímero de olefina puede ser un copolímero de etileno/1-hexeno.

Si el polímero resultante producido según la presente invención es, por ejemplo, un polímero de etileno, sus propiedades pueden caracterizarse mediante varias técnicas analíticas conocidas y usadas en la industria de las poliolefinas. Los artículos de fabricación pueden conformarse a partir de los polímeros de etileno de esta invención, cuyas propiedades típicas se proporcionan más adelante, y/o pueden comprenderlos.

El polímero de etileno de la presente invención tiene una densidad mayor que o igual a aproximadamente 0,945 g/cm^3, un índice de fusión a carga alta (HLMI) en un intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 25 g/10 min, un peso molecular promedio en peso (Mw) en un intervalo de aproximadamente 275 000 a aproximadamente 800 000 g/mol, un peso molecular promedio en número (Mn) en un intervalo de aproximadamente 20 000 a aproximadamente 60 000 g/mol, y una relación de Mw/Mn en un intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 22, y en donde el polímero de etileno tiene una viscosidad a cizallamiento cero en un intervalo de aproximadamente 1 x 10^6 a aproximadamente 1 x 10^9 Pa-seg.

Los polímeros de etileno (homopolímeros, copolímeros, etcétera) producidos según algunos aspectos de esta invención pueden tener generalmente un índice de fusión (MI) de 0 a aproximadamente 0,6 g/10 min. Los índices de fusión en el intervalo de 0 a aproximadamente 0,5, de 0 a aproximadamente 0,25, de 0 a aproximadamente 0,2 o de 0 a aproximadamente 0,15 g/10 min, se contemplan en otros aspectos de esta invención. Por ejemplo, un polímero de la presente invención puede tener un MI en un intervalo de 0 a aproximadamente 0,1, o de 0 a aproximadamente 0,05 g/10 min.

Consistente con determinados aspectos de esta invención, los polímeros de etileno descritos en la presente descripción pueden presentar un índice de fusión a carga alta (HLMI) en un intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 25, de aproximadamente 1 a aproximadamente 20, de aproximadamente 2 a aproximadamente 25 o de aproximadamente 2 a aproximadamente 20 g/10 min. En aspectos adicionales, los polímeros de etileno descritos en la presente descripción pueden tener un HLMI en un intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 15, de aproximadamente 2 a aproximadamente 15, de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 o de aproximadamente 2 a aproximadamente 10 g/10 min.

Las densidades de los polímeros a base de etileno producidos mediante el uso de los sistemas catalíticos y procesos descritos en la presente descripción frecuentemente son mayores que o iguales a aproximadamente 0,94 g/cm^3, por ejemplo, mayores que o iguales a aproximadamente 0,945 g/cm^3, o mayores que o iguales a aproximadamente 0,948 g/cm^3, o mayores que o iguales a aproximadamente 0,952 g/cm^3, y frecuentemente pueden variar hasta aproximadamente 0,968 g/cm^3. Aun, en aspectos particulares, la densidad puede estar en un intervalo de aproximadamente 0,945 a aproximadamente 0,965, tal como, por ejemplo, de aproximadamente 0,947 a aproximadamente 0,962, de aproximadamente 0,95 a aproximadamente 0,965, de aproximadamente 0,952 a aproximadamente 0,962 o de aproximadamente 0,952 a aproximadamente 0,96 g/cm^3.

En general, los polímeros producidos en aspectos de la presente invención son esencialmente lineales o tienen niveles muy bajos de ramificación de cadena larga, típicamente con menos de aproximadamente 0,01 ramificaciones de cadena larga (LCB) por 1000 átomos de carbono en total, y de manera similar en contenido de LCB a los polímeros mostrados, por ejemplo, en las patentes de Estados Unidos núms. 7,517,939, 8,114,946 y 8,383,754, que se incorporan en la presente descripción en su totalidad como referencia. En otros aspectos, el número de LCB por 1000 átomos de carbono en total puede ser menor de aproximadamente 0,008, menor de aproximadamente 0,007, menor de aproximadamente 0,005 o menor de aproximadamente 0,003 LCB por 1000 átomos de carbono en total. Estos contenidos de LCB son para el intervalo de peso molecular de 500 000 a 5 000 000 g/mol del polímero, mediante el uso del procedimiento analítico descrito en la presente descripción.

Consistente con aspectos de esta descripción, los polímeros de etileno pueden tener una resistencia al agrietamiento por tensión ambiental (ESCR) de al menos 250 horas. Por otra parte, en algunos aspectos, los polímeros de etileno descritos en la presente descripción pueden tener una ESCR de al menos 500 horas, al menos 750 horas, al menos 1000 horas, al menos 1500 horas, al menos 1750 horas o al menos 2000 horas y, frecuentemente, puede variar tan alta como entre 2500 y 4000 horas. La prueba de ESCR generalmente se detiene después de alcanzar un cierto número de horas, y dada la larga duración de la prueba, el límite superior de ESCR (en horas) generalmente no se determina. La prueba de ESCR y los resultados de la prueba descritos en la presente descripción concuerdan con la norma ASTM D1693, condición B, igepal al 10 %, que es una prueba mucho más rigurosa que la prueba de ESCR realizada mediante el uso de una solución de igepal al 100 %.

Frecuentemente, el polímero de etileno puede tener una tracción por impacto mayor que o igual a aproximadamente 400, mayor que o igual a aproximadamente 450, mayor que o igual a aproximadamente 500, mayor que o igual a aproximadamente 550 o mayor que o igual a aproximadamente 600 kJ/m^2. Los intervalos no limitantes representativos incluyen los siguientes: de aproximadamente 400 a aproximadamente 1000, de aproximadamente 400 a aproximadamente 800, de aproximadamente 450 a aproximadamente 1000, de aproximadamente 450 a aproximadamente 800, de aproximadamente 500 a aproximadamente 1000, de aproximadamente 500 a aproximadamente 800 o de aproximadamente 600 a aproximadamente 1000 kJ/m^2, y similares. En algunos aspectos, los polímeros de etileno de esta invención pueden tener un impacto de Charpy en un intervalo de aproximadamente 25 a aproximadamente 75, de aproximadamente 30 a aproximadamente 80, de aproximadamente 25 a aproximadamente 70, de aproximadamente 30 a aproximadamente 70, de aproximadamente 30 a aproximadamente 65, de aproximadamente 28 a aproximadamente 68 o de aproximadamente 32 a aproximadamente 72 kJ/m^2.

Los copolímeros de etileno, por ejemplo, producidos mediante el uso de los sistemas catalíticos y los procesos de polimerización descritos anteriormente, en algunos aspectos, pueden tener una distribución de comonómero inversa, generalmente, los componentes de mayor peso molecular del polímero tienen una mayor incorporación de comonómero que los componentes de menor peso molecular. Típicamente, existe un aumento de la incorporación de comonómero con el incremento del peso molecular. En un aspecto, el número de ramificaciones de cadena corta (SCB) por 1000 átomos de carbono totales del polímero puede ser mayor a Mw que a Mn. En otro aspecto, el número de SCB por 1000 átomos de carbono totales del polímero puede ser mayor a Mz que a Mw. En aún otro aspecto, el número de SCB por 1000 átomos de carbono totales del polímero puede ser mayor a Mz que a Mn. En aún otro aspecto, el número de SCB por 1000 átomos de carbono totales del polímero a un peso molecular de 10^6 puede ser mayor que a un peso molecular de 10^5.

Los polímeros de etileno, tales como homopolímeros, copolímeros, etc., consistentes con diversos aspectos de la presente invención, pueden tener generalmente un peso molecular máximo (Mp), por ejemplo, en un intervalo de aproximadamente 50 000 a aproximadamente 130 000, de aproximadamente 52 000 a aproximadamente 132 000, de aproximadamente 55 000 a aproximadamente 130 000 o de 55 000 a aproximadamente 120 000 g/mol. En otro aspecto, el polímero de etileno puede tener un Mp en un intervalo de aproximadamente 65 000 a aproximadamente 120 000, de aproximadamente 60 000 a aproximadamente 130 000, de aproximadamente 60 000 a aproximadamente 120 000 o de aproximadamente 65 000 a aproximadamente 115 000 g/mol, y similares.

En un aspecto, los polímeros de etileno descritos en la presente descripción pueden tener una relación de Mw/Mn, o el índice de polidispersión, en un intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 22, de aproximadamente 5 a aproximadamente 20, de aproximadamente 6 a aproximadamente 20, de aproximadamente 6 a aproximadamente 18, de aproximadamente 6 a aproximadamente 16 o de aproximadamente 6 a aproximadamente 14. En otro aspecto, los polímeros de etileno descritos en la presente descripción pueden tener una Mw/Mn en un intervalo de aproximadamente 7 a aproximadamente 22, de aproximadamente 7 a aproximadamente 20, de aproximadamente 7 a aproximadamente 18 o de aproximadamente 7 a aproximadamente de 15.

En un aspecto, los polímeros de etileno descritos en la presente descripción pueden tener una relación de Mz/Mw en un intervalo de aproximadamente 3,5 a aproximadamente 8,5, de aproximadamente 3,5 a aproximadamente 8, de aproximadamente 4 a aproximadamente 8,5 o de aproximadamente 4 a aproximadamente 8. En otro aspecto, los polímeros de etileno descritos en la presente descripción pueden tener una Mz/Mw en un intervalo de aproximadamente 3,5 a aproximadamente 7,5, de aproximadamente 4 a aproximadamente 7,5 o de aproximadamente 4 a aproximadamente 7.

En un aspecto, los polímeros de etileno descritos en la presente descripción pueden tener un peso molecular promedio en peso (Mw) en un intervalo de aproximadamente 300 000 a aproximadamente 750 000, de aproximadamente 325 000 a aproximadamente 650 000, de aproximadamente 325 000 a aproximadamente 600 000 o de aproximadamente 325 000 a aproximadamente 575 000 g/mol. En otro aspecto, los polímeros de etileno descritos en la presente descripción pueden tener un Mw en un intervalo de aproximadamente 325 000 a aproximadamente 550 000, de aproximadamente 350 000 a aproximadamente 750 000, de aproximadamente 375 000 a aproximadamente 650 000 o de aproximadamente 375 000 a aproximadamente 550 000 g/mol.

En un aspecto, los polímeros de etileno descritos en la presente descripción pueden tener un peso molecular promedio en viscosidad (Mv) en un intervalo de aproximadamente 225 000 a aproximadamente 600 000, de aproximadamente 225 000 a aproximadamente 550 000, de aproximadamente 250 000 a aproximadamente 600 000, de aproximadamente 250 000 a aproximadamente 550 000 o de aproximadamente 250 000 a aproximadamente 450 000 g/mol.

En un aspecto, los polímeros de etileno descritos en la presente descripción pueden tener un peso molecular promedio en número (Mn) en un intervalo de aproximadamente 20 000 a aproximadamente 60 000, de aproximadamente 20 000 a aproximadamente 55 000 o de aproximadamente 25 000 a aproximadamente 60 000 g/mol. En otro aspecto, los polímeros de etileno descritos en la presente descripción pueden tener un Mn en un intervalo de aproximadamente 25 000 a aproximadamente 55 000, de aproximadamente 30 000 a aproximadamente 60 000, de aproximadamente 30 000 a aproximadamente 55 000 o de aproximadamente 30 000 a aproximadamente 50 000 g/mol.

En un aspecto, los polímeros de etileno descritos en la presente descripción pueden tener un peso molecular promedio z (Mz) en un intervalo de aproximadamente 1 500 000 a aproximadamente 10 000 000, de aproximadamente 1 750 000 a aproximadamente 7 500 000 o de aproximadamente 1 750 000 a aproximadamente 5 000 000 g/mol. En otro aspecto, los polímeros de etileno descritos en la presente descripción pueden tener un Mz en un intervalo de aproximadamente 1 750 000 a aproximadamente 4 000 000 o de aproximadamente 2 000 000 a aproximadamente 4 000 000 g/mol.

En un aspecto, los polímeros de etileno descritos en la presente descripción pueden tener un parámetro CY-a a 190 °C en un intervalo de aproximadamente 0,06 a aproximadamente 0,45, de aproximadamente 0,08 a aproximadamente 0,4, de aproximadamente 0,08 a aproximadamente 0,35 o de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,35. Adicional o alternativamente, los polímeros de etileno descritos en la presente descripción pueden tener una viscosidad a cizallamiento cero a 190 °C mayor que o igual a aproximadamente 5 x 10^5, mayor que o igual a aproximadamente 7,5 x 10^5, mayor que o igual a aproximadamente 1 x 10^6, en un intervalo de aproximadamente 7,5 x 10^5 a aproximadamente 1 x 10^9 o en un intervalo de aproximadamente 1 x 10^6 a aproximadamente 1 x 10^9 Pa-seg. Adicional o alternativamente, los polímeros de etileno descritos en la presente descripción pueden tener una viscosidad a 100 segundos^{-1} (eta @ 100 o η @ 100) a 190 °C en un intervalo de aproximadamente 1800 a aproximadamente 4000, de aproximadamente 2000 a aproximadamente 4000, de aproximadamente 1800 a aproximadamente 3800, de aproximadamente 2000 a aproximadamente 3800, de aproximadamente 1800 a aproximadamente 3500, o de aproximadamente 2000 a aproximadamente de 3500 Pa-sec. Estos parámetros reológicos se determinaron a 190 °C mediante el uso del modelo empírico Carreau-Yasuda (CY) con ajuste de fluencia, como se describe en la presente descripción, con la excepción del Ejemplo 1, donde los parámetros se determinaron sin ajuste de fluencia.

Los aspectos de esta invención también se dirigen al rendimiento del polímero de etileno (por ejemplo, un copolímero de etileno/1-hexeno) en un equipo de moldeo por soplado representativo, como se describe en la presente descripción más adelante. Los polímeros de etileno descritos en la presente descripción pueden tener un tiempo de colgado en un intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 40, de aproximadamente 10 a aproximadamente 35, de aproximadamente 12 a aproximadamente 40, de aproximadamente 14 a aproximadamente 40, de aproximadamente 14 a aproximadamente 35, de aproximadamente 12 a aproximadamente 35 o de aproximadamente 14 a aproximadamente 30 segundos. Adicional o alternativamente, los polímeros de etileno descritos en la presente descripción pueden tener un peso de la pieza en un intervalo de aproximadamente 1700 a aproximadamente 3000, de aproximadamente 1800 a aproximadamente 2600, de aproximadamente 1700 a aproximadamente 2600, de aproximadamente 1700 a aproximadamente 2500 o de aproximadamente 1800 a aproximadamente 2500 g. Adicional o alternativamente, los polímeros de etileno descritos en la presente descripción pueden tener una planicidad en un intervalo de aproximadamente 8 a aproximadamente 12, de aproximadamente 8 a aproximadamente 11, de aproximadamente 9 a aproximadamente 12 o de aproximadamente 9 a aproximadamente de 11 pulgadas.

Los polímeros de etileno consistentes con ciertos aspectos de la invención frecuentemente pueden tener una distribución de peso molecular bimodal (tal como se determinó mediante el uso de cromatografía de permeación en gel (GPC) u otra técnica analítica adecuada). Frecuentemente, en una distribución de peso molecular bimodal, hay un valle entre los picos y los picos pueden estar separados o deconvolucionados. Típicamente, una distribución de peso molecular bimodal se puede caracterizar por tener un componente (o distribución) de peso molecular elevado identificable y un componente (o distribución) de peso molecular bajo identificable. Las curvas de MWD unimodales ilustrativas y las curvas de MWD bimodales se muestran en la patente de ESTADOS UNIDOS núm. 8,383,754, incorporada en la presente descripción como referencia en su totalidad.

En un aspecto, el polímero de etileno descrito en la presente descripción puede ser un producto del reactor (por ejemplo, un producto del reactor único), por ejemplo, no una mezcla posterior al reactor de dos polímeros, por ejemplo, que tienen características de peso molecular diferentes. Tal como lo reconocería fácilmente un experto en la técnica, es posible realizar mezclas físicas de dos resinas de polímero diferentes, pero esto requiere un procesamiento y complejidad adicional que no son necesarios para el producto del reactor.

Los polímeros de etileno ya sean homopolímeros, copolímeros, etc., pueden conformarse en varios artículos de fabricación. Los artículos que pueden comprender polímeros de esta invención incluyen, pero no se limitan a, una película agrícola, una pieza de automóvil, una botella, un recipiente para productos químicos, un tambor, una fibra o tela, un recipiente o una película para envasar alimentos, un artículo de servicios alimenticios, un tanque de combustible, una geomembrana, un recipiente doméstico, un revestimiento, un producto moldeado, un material o dispositivo médico, un producto de almacenamiento exterior, equipamiento de juegos para el exterior, una tubería, una lámina o cinta, un juguete o una barrera de tráfico, y similares. Pueden emplearse varios procesos para conformar estos artículos. Ejemplos no limitantes de estos procesos incluyen moldeo por inyección, moldeo por soplado, moldeo rotacional, extrusión de película, extrusión de lámina, extrusión de perfil, termoconformación y similares. Adicionalmente, los aditivos y modificadores se añaden frecuentemente a estos polímeros para proporcionar un procesamiento de polímeros beneficioso o atributos de productos de uso final. Tales procesos y materiales se describen en Modern Plastics Encyclopedia, Edición de mediados de noviembre de 1995, Vol. 72, núm. 12; y Film Extrusion Manual - Process, Materials, Properties, TAPPI Press, 1992; cuyas descripciones se incorporan en la presente descripción como referencia en su totalidad. En algunos aspectos de esta invención, un artículo de fabricación puede comprender cualquiera de los copolímeros de etileno descritos en la presente descripción, y el artículo de fabricación puede ser un artículo moldeado por soplado.

Los solicitantes también contemplan un método para formar o preparar un artículo de fabricación que comprende un polímero producido mediante cualquiera de los procedimientos de polimerización descritos en la presente descripción. Por ejemplo, un método puede comprender (i) poner en contacto una composición catalítica con etileno y un comonómero de olefina en condiciones de polimerización en un sistema reactor de polimerización para producir un polímero de etileno, en donde la composición catalítica puede comprender el componente catalítico I, componente catalítico II, un activador (por ejemplo, un soporte activador que comprende un óxido sólido tratado con un anión que retira electrones), y un co-catalizador opcional (por ejemplo, un compuesto de organoaluminio); y (ii) formar un artículo de fabricación que comprende el polímero de olefina. La etapa de conformación puede comprender el mezclado, procesamiento por fundición, extrusión, moldeo (por ejemplo, moldeo por soplado), o termoconformación y similares, incluyendo combinaciones de estos.

Ejemplos

La invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos, que no se deben interpretar de forma alguna como limitaciones al alcance de esta invención. Después de la lectura de la descripción en la presente descripción, diversos aspectos, modalidades, modificaciones y equivalentes de la misma se le pueden ocurrir a un experto en la técnica.

Se determinó el índice de fusión (MI, g/10 min) de acuerdo con la norma ASTM D1238 a 190 °C con un peso de 2160 gramos, y el índice de fusión a carga alta (HLMI, g/10 min) se determinó de acuerdo con la norma ASTM D1238 a 190 °C con un peso de 21 600 gramos. La densidad del polímero se determinó en gramos por centímetros cúbicos (g/cm^3) en una muestra moldeada por compresión, enfriada a aproximadamente 15 °C por hora y acondicionada durante aproximadamente 40 horas a temperatura ambiente de acuerdo con las normas ASTM D1505 y ASTM D4703. El ESCR se determinó de acuerdo con la norma ASTM D1693, condición B, con igepal al 10 %. La tracción por impacto se determinó de acuerdo con la norma ASTM D1822, y el impacto de Charpy se determinó de acuerdo con la norma ISO 179-1.

Los pesos moleculares y las distribuciones de pesos moleculares se obtuvieron mediante el uso de un sistema PL-GPC 220 (Polymer Labs, Agilent Company) equipado con un detector IR4 (Polymer Char, España) y tres columnas Styragel HMW-6E GPC (Waters, MA) que operan a 145 °C. El caudal de la fase móvil de 1,2,4-triclorobenceno (TCB) que contiene 0,5 g/L de 2,6-di-t-butil-4-metilfenol (BHT) se fijó a 1 mL/min y las concentraciones de disolución de polímero estuvieron en el intervalo de 1,0 mg/mL a 1,5 mg/mL, dependiendo del peso molecular. La preparación de muestras fue llevada a cabo a 150 °C en principio durante 4 horas con agitación leve y ocasional antes de que las disoluciones se transfirieran a viales de muestra para su inyección. Se usó un volumen de inyección de aproximadamente 200 µl. Se usó el método de calibración integral para deducir los pesos moleculares y las distribuciones de peso molecular mediante el uso de una resina de polietileno HDPE de Chevron Phillips Chemical Company, MARLEX® BHB5003, como el estándar amplio. Se predeterminó la tabla integral del estándar amplio en un experimento separado con SEC-MALS. Mn es el peso molecular promedio en número, Mw es el peso molecular promedio en peso, Mz es el peso molecular promedio en z, Mv es el peso molecular promedio en viscosidad y Mp es el peso molecular máximo (ubicación, en peso molecular, del punto más alto de la curva de distribución del peso molecular).

Las caracterizaciones reológicas de fusión se realizaron de la siguiente manera. Las mediciones de cizallamiento oscilatorio de baja deformación (10 %) se realizaron en un reómetro ARES de Rheometrics Scientific, Inc. mediante el uso de geometría de placa paralela. Todas las pruebas reológicas se realizaron a 190 °C. La viscosidad compleja |η*| frente a los datos de frecuencia (ω) se ajustaron a la curva después mediante el uso del modelo empírico modificado de tres parámetros Carreau-Yasuda (CY) para obtener la viscosidad a cizallamiento cero - η_0, el tiempo de relajación viscoso - τ_η y el parámetro de amplitud - a. El modelo empírico simplificado de Carreau-Yasuda (CY) es de la siguiente manera.

$$|\eta^*(\omega)| = \frac{\eta_0}{[1+(\tau_\eta\omega)^a]^{(1-n)/a}},$$

en donde: |η*(ω)| = magnitud de la viscosidad compleja a cizallamiento;
η_0 = viscosidad a cizallamiento cero;
τ_η = tiempo de relajación viscoso (Tau(τ));
a = parámetro de "amplitud" (parámetro CY-a);
n = fija la pendiente de la ley de potencia final, fijada a 2/11; y
ω = frecuencia angular de deformación por cizallamiento oscilatorio.

Los detalles de la significación e interpretación del modelo CY y los parámetros derivados pueden encontrarse en: C. A. Hieber y H. H. Chiang, Rheol. Acta, 28, 321 (1989); C.A. Hieber y H.H. Chiang, Polym. Eng. Sci., 32, 931 (1992); y R. B. Bird, R. C. Armstrong y 0. Hasseger, Dynamics of Polymeric Liquids, Volumen 1, Fluid Mechanics, 2a Edición, John Wiley & Sons (1987), cada uno de los cuales se incorpora en su totalidad en la presente descripción como referencia.

Se usó un ajuste de fluencia para extender el intervalo de baja frecuencia de caracterización reológica a 10^{-4} seg^{-1}. En la prueba de fluencia, se aplicó un esfuerzo de cizallamiento constante σ_0 a la muestra y se registró la deformación por cizallamiento γ en función del tiempo de fluencia t. Aunque los datos dependientes del tiempo generados por la fluencia y las pruebas de recuperación de fluencia se ven diferentes de los datos dependientes de la frecuencia medidos en la prueba de barrido de frecuencia dinámica, siempre que las mediciones se realicen en el régimen viscoelástico lineal, estos dos conjuntos de datos experimentales contienen la misma información reológica, de manera que los datos de capacitancia de fluencia dependientes del tiempo pueden transformarse en datos dinámicos dependientes de frecuencia y, por lo tanto, la medición de fluencia a largo plazo puede complementar los datos de baja frecuencia de la medición de barrido de frecuencia dinámica.

El modelo de Voigt generalizado se usó para modelar la capacitancia de fluencia dependiente del tiempo $J(t) = \gamma(t)/\sigma_0$ en términos de un espectro discreto J_k de tiempos de retraso τ_k y viscosidad a tasa de cizallamiento cero η_0,

$$J(t) = \sum_{k=1}^{N} J_k\left(1 - e^{-t/\tau_k}\right) + \frac{t}{\eta_0}.$$

Si el espectro de retraso discreto describe con precisión los datos de capacitancia, la teoría de la viscoelasticidad lineal permite una descripción cuantitativa de otros tipos de datos experimentales, por ejemplo, el almacenamiento y la capacitancia de pérdida calculados como

$$J'(\omega) = \sum_{k=1}^{N} J_k \frac{1}{1+\omega^2\tau_k^2}, \qquad J''(\omega) = \frac{1}{\omega\eta_0} + \sum_{k=1}^{N} J_k \frac{\omega\tau_k}{1+\omega^2\tau_k^2}.$$

A partir de la relación entre el módulo complejo y la capacitancia compleja, el módulo de almacenamiento y de pérdida de datos de barrido de frecuencia dinámica pueden obtenerse como

$$G'(\omega) = \frac{J'(\omega)}{[J'(\omega)]^2 + [J''(\omega)]^2}, \quad G'(\omega) = \frac{J''(\omega)}{[J'(\omega)]^2 + [J''(\omega)]^2}.$$

Como un enfoque numérico simple para obtener el espectro discreto de tiempos de retraso, la herramienta Microsoft Excel Solver se puede utilizar minimizando la siguiente función objetivo O.

$$O = \sum_{i=1}^{N} \frac{\left[J_{\exp}(t_i) - J_{\text{modelo}}(t_i)\right]^2}{\left[J_{\exp}(t_i)\right]^2}.$$

Para una conversión confiable de los datos de fluencia dependiente del tiempo en los datos de dinámica dependiente de la frecuencia, el intervalo de frecuencia necesita limitarse por el tiempo de prueba de la medición de fluencia. Si es posible obtener datos experimentales precisos sobre todo el intervalo de tiempo de fluencia hasta que la capacitancia de fluencia alcance el estado estable, también puede calcularse la función exacta de los espectros de retraso en todo el intervalo de escala de tiempo. Sin embargo, frecuentemente no es práctico obtener tales datos para polímeros de alto peso molecular, que tienen tiempos de relajación muy largos. Los datos de fluencia solo contienen información dentro de un intervalo de tiempo limitado, de manera que el intervalo de frecuencia está limitado por el tiempo de duración t_N de la prueba de fluencia, es decir, la información válida para las frecuencias está en el intervalo de $\omega > t_N^{-1}$, y los datos extrapolados fuera de este intervalo de frecuencia pueden verse influenciados por los artefactos de los ajustes.

Para las mediciones reológicas que implican un ajuste de fluencia, las muestras de polímero se moldearon por compresión a 182 °C durante un total de 3 min. Las muestras se dejaron fundir a una presión relativamente baja durante 1 minuto y después se sometieron a una alta presión de moldeo durante 2 minutos adicionales. Las muestras moldeadas se enfriaron después en una prensa a temperatura ambiente, y después se sacaron discos de 25,4 mm de diámetro de las losas moldeadas para la medición en el reómetro giratorio. Las mediciones se realizaron en placas paralelas de 25 mm de diámetro a 190 °C mediante el uso de un reómetro de esfuerzo controlado equipado con un sistema que porta aire (Physica MCR-500, Anton Paar). La cámara de prueba del reómetro se purgó con nitrógeno para minimizar la degradación oxidativa. Tras el equilibrado térmico, los especímenes se comprimieron entre las placas hasta un espesor de 1,6 mm y el exceso se recortó. Transcurrieron un total de 8 minutos entre el momento en que se insertó la muestra y el momento en que se inició la prueba. Para la medición de barrido de frecuencia dinámica, se aplicó un cizallamiento oscilatorio de tensión pequeña (1~10 %) en el régimen viscoelástico lineal a frecuencias angulares de 0,0316 a 316 seg^{-1}. La prueba de fluencia se realizó durante 10 200 segundos (170 min) para limitar el tiempo de prueba general en 4 horas, ya que el rendimiento de la muestra y la estabilidad térmica eran preocupaciones. Al convertir los datos de fluencia dependientes de tiempo en datos dinámicos dependientes de frecuencia, el intervalo de baja frecuencia se extendió a 10^{-4} rad/seg, dos órdenes de magnitud inferiores al intervalo de frecuencia de la prueba dinámica. Los datos de viscosidad compleja ($|\eta^*|$) frente a la frecuencia (ω) se ajustaron a la curva mediante el modelo Carreau-Yasuda.

Una de las principales preocupaciones al realizar la prueba de fluencia, y de hecho cualquier medición a largo plazo, fue que la muestra no cambia de manera apreciable durante la medición, lo que puede llevar varias horas. Si una muestra de polímero se calienta durante un período prolongado sin una estabilización térmica adecuada (por ejemplo, antioxidantes), pueden producirse cambios en el polímero que pueden tener un efecto significativo sobre el comportamiento reológico del polímero y su caracterización. Los polímeros que se están probando deben tener estabilidad térmica durante al menos 4-5 horas a 190 °C bajo nitrógeno; por ejemplo, polímeros de etileno que contienen al menos 0,4 % en peso. Se encontró que el % de antioxidantes era lo suficientemente estable como para obtener datos de ajuste de fluencia válidos.

Para la medición reológica en las placas paralelas, el espécimen se comprimió entre las placas hasta un espesor de 1,6 mm y después el exceso se recortó. Cuando la muestra se recortó con grandes fuerzas en una dirección, se generó algo de esfuerzo residual para provocar que la deformación se desviara. Por lo tanto, debe evitarse realizar la prueba de fluencia justo después del recorte de la muestra, ya que la tensión residual puede afectar la medición de fluencia posterior, particularmente para las resinas altamente viscoelásticas que tienen largos tiempos de relajación. Si la tensión aplicada de la prueba de fluencia no es lo suficientemente grande, la deformación resultante puede ser tan pequeña que los resultados de la fluencia pueden verse influenciados por el artefacto de la deriva de la deformación. Para minimizar este efecto, las muestras se recortaron lo más suavemente posible, y la prueba de fluencia se realizó después de 2000 seg de tiempo de espera, para permitir la relajación de cualquier esfuerzo residual.

La magnitud apropiada de la tensión aplicada σ_0 es importante para obtener datos confiables de fluencia. El esfuerzo σ_0 debe ser lo suficientemente pequeño como para que la deformación permanezca dentro del régimen viscoelástico lineal, y debe ser lo suficientemente grande como para que la señal de deformación sea lo suficientemente fuerte como para proporcionar una resolución satisfactoria de los datos para una buena precisión. Aunque no se limita a esto, un esfuerzo aplicado adecuado fue igual al módulo complejo |G*| a una frecuencia de 0,01 rad/seg multiplicada por 0,04.

SEC-MALS combina los métodos de cromatografía de exclusión por tamaño (SEC) con detección de dispersión de luz multiangular (MALS). Se conectó un fotómetro de dispersión de luz de 18 ángulos DAWN EOS (Wyatt Technology, Santa Bárbara, CA) a un sistema SEC PL-210 (Polymer Labs, ahora Agilent) o un sistema Waters 150 CV Plus (Milford, MA) a través de una línea de transferencia caliente, controlada térmicamente a la misma temperatura que las columnas SEC y su detector de índice de refracción diferencial (DRI) (145 °C). Con un ajuste de tasa de flujo de 0,7 ml/min, la

fase móvil, 1,2,4-triclorobenceno (TCB), se eluyó a través de tres columnas Mixed A-LS de 20 µm (7,5 mm x 300 mm) (Polymer Labs, ahora Agilent). Las soluciones de polietileno (PE) con concentraciones de ~1,2 mg/ml, en dependencia de las muestras, se prepararon a 150 °C durante 4 h antes de transferirse a los viales de inyección SEC que se encuentran en un carrusel calentado a 145 °C. Para los polímeros de mayor peso molecular, se necesitaron tiempos de calentamiento más largos para obtener soluciones homogéneas verdaderas. Además de adquirir un cromatograma de concentración, también se adquirieron diecisiete cromatogramas de dispersión de luz en diferentes ángulos para cada inyección mediante el uso del programa informático Astra® de Wyatt. En cada corte cromatográfico, tanto el peso molecular absoluto (M) como el radio de la raíz cuadrática media (RMS), también conocido como radio de giro (Rg), se obtuvieron a partir de una intersección y pendiente de un diagrama de Debye, respectivamente. Los métodos para este proceso se detallan en Wyatt, P.J., Anal. Chim. Acta, 272, 1 (1993), que se incorpora en la presente descripción como referencia en su totalidad.

Se usó el enfoque Zimm-Stockmayer para determinar la cantidad de LCB. Dado que SEC-MALS mide M y Rg en cada corte de un cromatograma simultáneamente, los índices de ramificación, g_M, como una función de M, podrían determinarse directamente en cada corte mediante la determinación de la relación del Rg cuadrático medio de las moléculas ramificadas con respecto al de las lineales, a la misma M, como se muestra en la siguiente ecuación (la marca subindizada *lin* representa polímeros lineales y ramificados, respectivamente).

$$g_M = \frac{\langle R_g \rangle_{br}^2}{\langle R_g \rangle_{lin}^2}$$

A un g_M dado, se calculó el número promedio en peso de LCB por molécula (B_{3w}) mediante el uso de la ecuación de Zimm-Stockmayer, que se muestra en la ecuación más abajo, donde se suponía que las ramificaciones eran trifuncionales o en forma de Y.

$$g_M = \frac{6}{B_{3w}} \left\{ \frac{1}{2} \left(\frac{2 + B_{3w}}{B_{3w}} \right)^{1/2} \ln \left[\frac{(2 + B_{3w})^{1/2} + (B_{3w})^{1/2}}{(2 + B_{3w})^{1/2} - (B_{3w})^{1/2}} \right] - 1 \right\}$$

La frecuencia de LCB (LCB_{Mi}), el número de LCB por 1000 C, del corte i^{th} se calculó después directamente mediante el uso de la siguiente ecuación (M_i es el MW del corte i^{th}):

$$LCB_{Mi} = 1\,000 * 14 * B_{3w}/M_i$$

La distribución de LCB (LCBD) a través de la distribución del peso molecular (MWD) se estableció de esta forma para un polímero completo.

El contenido de ramificaciones de cadena corta (SCB) y la distribución de ramificación de cadena corta (SCBD) en la distribución de peso molecular pueden determinarse a través de un sistema GPC con detección IR5 (IR5-GPC), en donde el sistema GPC es un sistema PL220 GPC/SEC (Polymer Labs, una empresa de Agilent) equipado con tres columnas HMW-6E Styragel (Waters, MA) para la separación de polímeros. Un detector IR5 MCT de refrigeración termoeléctrica (IR5) (Polymer Char, España) se conectó a las columnas GPC a través de una línea de termotransferencia. Se obtuvieron datos cromatográficos a partir de dos puertos de salida del detector IR5. En primer lugar, la señal analógica se traslada de un puerto de salida analógica a un digitalizador antes de conectarse al ordenador «A» para las determinaciones de peso molecular a través del software Cirrus (Polymer Labs, actualmente una empresa de Agilent) y el método de calibración integral mediante el uso de una resina MWD HDPE Marlex™ BHB5003 amplia (Chevron Phillips Chemical) como el estándar de peso molecular amplio. Por otro lado, las señales digitales se trasladan a través de un cable USB directamente al ordenador «B» en donde se recopilan mediante un software de recopilación de datos LabView proporcionado por Polymer Char. Las condiciones cromatográficas se fijaron de la siguiente manera: temperatura de horno de columna de 145 °C; caudal de 1 mL/min; volumen de inyección de 0,4 mL; y concentración de polímeros de aproximadamente 2 mg/mL, dependiendo del peso molecular de la muestra. Las temperaturas para la célula de muestra tanto de la línea de termotransferencia como del detector IR5 se fijaron en 150 °C, mientras que la temperatura de los elementos electrónicos del detector IR5 se fijó en 60 °C. Se determinó el contenido de ramificaciones de cadena corta a través de un método interno mediante el uso de la relación de intensidad de CH_3 (I_{CH3}) a CH_2 (I_{CH2}) acoplado con una curva de calibración. La curva de calibración es un gráfico del contenido de la SCB (x_{SCB}) en función de la relación de intensidad de I_{CH3}/I_{CH2}. Para obtener una curva de calibración, se usó un grupo de resinas de polietileno (no menos de 5) de nivel de SCB en el intervalo de cero a alrededor de 32 SCB/1000 carbonos totales (estándares de SCB). Todos estos estándares de SCB tienen niveles de SCB conocidos y perfiles de SCBD planas predeterminados por separado por NMR y el fraccionamiento con gradiente

de disolvente acoplado con métodos de NMR (SGF-NMR). Mediante el uso de curvas de calibración de SCB así establecidas, se obtuvieron perfiles de distribución de ramificación de cadena corta por la distribución de peso molecular para resinas fraccionadas mediante el sistema IR5-GPC en exactamente las mismas condiciones cromatográficas que para estos estándares de SCB. Una correspondencia entre la relación de intensidad y el volumen de elución se convirtió en la distribución de SCB como una función de la MWD mediante el uso de una curva de calibración de SCB predeterminada (es decir, relación de intensidad de I_{CH3}/I_{CH2} frente al contenido de SCB) y la curva de calibración de MW (es decir, peso molecular frente al tiempo de elución) para convertir la relación de intensidad de I_{CH3}/I_{CH2} y el tiempo de elución en contenido de SCB y el peso molecular, respectivamente.

Las evaluaciones de moldeo por soplado de los Ejemplos 1-9 se realizaron en una máquina de moldeo por soplado Kautex KB-25 con las siguientes especificaciones. Se eligieron estos equipos particulares y condiciones de procesamiento porque el rendimiento y las propiedades del moldeo por soplado así obtenidos son típicamente representativos de los obtenidos a partir de operaciones de moldeo por soplado a escala comercial más grandes. El diámetro del husillo de la extrusora fue de 80 mm, la relación L/D fue de 20:1, el motor de accionamiento fue un accionador DC de 60 HP y la capacidad de plastificación máxima fue de aproximadamente 330 lb de polietileno por hora. La extrusora estaba equipada con un indicador de presión Dynisco, tres zonas de calentamiento con enfriamiento por aire y un revestimiento ranurado enfriado por líquido en la zona de alimentación para procesar gránulos de polietileno de alto peso molecular y resinas en polvo.

El cabezal del acumulador (diseño FIFO) tenía una capacidad de inyección máxima de 8,5 lb, un diámetro de buje de troquel máximo y mínimo de 8" y 2" (respectivamente), donde 2" hasta 3½" convergen y 4" hasta 8" divergen. La máquina de moldeo por soplado también estaba equipada con un programador Hunkar de 100 puntos.

Para los Ejemplos 1-9, todas las zonas de extrusora y cabezal se fijaron a 405 °F. El molde era una botella de 9 galones (molde de plástico Fremont), y se utilizó un cabezal de troquel divergente de 4,5" con un ángulo de inclinación de 30 grados. Se usó una presión de extrusión constante. La temperatura del molde fue de 50-60 °F. La configuración del temporizador fue un retraso de soplado de 0,5 segundos, un presoplado de 0 segundos y un retraso de cierre de molde de 0 segundos. La presión del aire fue de 90 psig. El espesor mínimo de la pared de las piezas estaba en el intervalo de 45-50 mil, y el orificio del troquel era de 0,196". Las piezas se produjeron a una velocidad de extrusión de 30 RPM y un tiempo de soplado de 90 segundos.

Se registró el peso de la botella producida (peso de la pieza) y se midió el ancho de la rebaba en el fondo de la botella (fondo plano). Se determinó el hinchamiento del extrudido (tamaño de la preforma frente al tamaño del troquel) y el hinchamiento en peso (cambio en el peso de la pieza a un orificio de troquel constante y velocidad de la preforma). Las resistencias a la fusión de los polímeros se compararon mediante una prueba de tiempo de colgado mediante el uso de un orificio de troquel de 0,089" y una velocidad de extrusión de 20 RPM. Se extruyó una preforma y se le permitió colgar; la velocidad del extrusor se pasó a cero mientras la preforma colgaba. El tiempo transcurrido desde el final de la inyección hasta el momento en que la preforma se desprendió del buje se registró como el tiempo de colgado.

Se prepararon soportes activadores recubiertos con alúmina sulfatada usados en los Ejemplos 2-8 de la siguiente manera. La bohemita se obtuvo de W.R. Grace & Company con la denominación “Alúmina A” con un área de superficie de aproximadamente 300 m^2/g, un volumen de poro de aproximadamente 1,3 mL/g y un tamaño de partícula promedio de aproximadamente 100 micrones. La alúmina se calcinó en primer lugar en aire seco a aproximadamente 600 °C durante aproximadamente 6 horas, se enfrió a temperatura ambiente y después se puso en contacto con tetraetilortosilicato en isopropanol para igualar el 25 % p SiO_2. Después del secado, la alúmina recubierta con sílice se calcinó a 600 °C durante 3 horas. La alúmina recubierta con sílice fluorada (7 % en peso de F) se preparó al impregnar la alúmina recubierta con sílice calcinada con una solución de bifluoruro de amonio en metanol, secado y después calcinado durante 3 horas a 600 °C en aire seco. Después, se recolectó la alúmina recubierta con sílice fluorada y se almacenó en nitrógeno seco, y se utilizó sin exposición a la atmósfera.

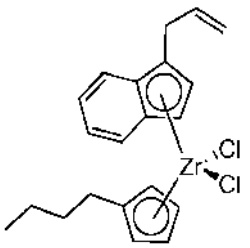
Las polimerizaciones en la planta piloto se llevaron a cabo en un reactor de bucle en suspensión de 23 galones a una tasa de producción de aproximadamente 33 libras de polímero por hora. Las operaciones de polimerización se llevaron a cabo en condiciones de proceso en forma de partículas continuas en un reactor de bucle (también denominado proceso en suspensión) al poner en contacto una solución de metaloceno dual en isobutano, una solución de organoaluminio (triisobutilaluminio, TIBA) y un soporte activador (alúmina recubierta con sílice fluorada) en una autoclave agitada de 2 l con salida continua al reactor de bucle. Las soluciones de TIBA y metaloceno dual se alimentaron como corrientes separadas en una conexión en t aguas arriba de la autoclave donde se pusieron en contacto entre sí. El soporte activador se descargó con isobutano hacia una conexión en t entre la conexión en t mencionada anteriormente y la autoclave, al poner en contacto la mezcla de organoaluminio/metaloceno justo antes de ingresar a la autoclave. La descarga de isobutano usada para transportar el soporte activador a la autoclave se estableció a una tasa que resultaría en un tiempo de residencia de aproximadamente 25 minutos en la autoclave. El flujo total a partir de la autoclave ingresó después al reactor de bucle.

El etileno usado fue etileno de grado de polimerización que se purificó a través de una columna de alúmina (activada a 250 °C en nitrógeno). El 1-hexeno fue 1-hexeno de grado de polimerización (obtenido de Chevron Phillips Chemical

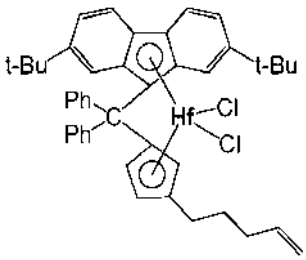
Company) que se purificó mediante purga con nitrógeno y almacenamiento sobre tamiz molecular 13 activado a 250° C (482 °F) en nitrógeno. El reactor de bucle era un reactor de bucle lleno de líquido, de 15,2 cm de diámetro, que tenía un volumen de 23 galones (87 litros). Se usó isobutano líquido como el diluyente. Se añadió hidrógeno a aproximadamente 1-2 mlb/h para regular el peso molecular y/o HLMI del producto polimérico. El isobutano era isobutano de grado de polimerización (obtenido de Chevron Phillips Chemical Company) que se purificó adicionalmente por destilación y posteriormente se pasó a través de una columna de alúmina (activada a 250 ºC en nitrógeno).

Las condiciones del reactor incluían una presión del reactor de alrededor de 590 psig, un % en moles de etileno del 11-13 % (basado en el diluyente de isobutano) y una temperatura de polimerización de 90-91 ºC. Además, el reactor se hizo funcionar para tener un tiempo de residencia de aproximadamente 1,25 h. Las concentraciones de metaloceno en el reactor estaban dentro de un intervalo de aproximadamente 1,4 a 2 partes por millón (ppm) en peso del diluyente en el reactor de polimerización. El soporte activador (alúmina recubierta con sílice fluorada) se alimentó al reactor a una tasa de aproximadamente 0,2-0,3 lb por hora. El polímero se retiró del reactor a una tasa de aproximadamente 33 lb/h y se recuperó en una cámara de evaporación instantánea. Se usó un secador Vulcan para secar el polímero bajo nitrógeno a aproximadamente 60-80 ºC.

El cocatalizador TIBA se obtuvo como una solución molar en heptano, pero se diluyó posteriormente al 1 por ciento en peso. El cocatalizador se añadió en una concentración en un intervalo de aproximadamente 140 a 175 ppm basado en el peso del diluyente en el reactor de polimerización. Las estructuras para MET 1 y MET 2, usadas en los Ejemplos 2-8, se muestran a continuación:



MET 1



MET 2

La **Tabla I** resume cierta información relacionada con los experimentos de polimerización de los Ejemplos 2-8.

EJEMPLOS 1-9

El Ejemplo 1 era una resina de copolímero monomodal amplia, con un HLMI 5-6 nominal y una densidad 0,954, producida mediante el uso de un sistema catalítico a base de cromo (Chevron-Phillips Chemical Company LP). El ejemplo 9 era una resina de copolímero monomodal amplia, con un HLMI 8-10 nominal y una densidad 0,948, producida mediante el uso de un sistema catalítico a base de cromo (Chevron-Phillips Chemical Company LP). Cada uno de los Ejemplos 2-8 utilizó un sistema de catalizador dual que contenía MET 1 y MET 2 en las cantidades relativas enumeradas en la **Tabla I.**

Las **Figuras 1-2** ilustran las distribuciones de peso molecular bimodales (cantidad de polímero frente al logaritmo del peso molecular) de los polímeros de los Ejemplos 2-8, y la **Tabla II** resume ciertas características de peso molecular de los polímeros de los Ejemplos 1-8. Los polímeros de los Ejemplos 2-8 tenían valores de Mp que variaban de aproximadamente 68 000 a 95 000 g/mol, valores de Mw que variaban de aproximadamente 370 000 a aproximadamente 550 000 g/mol, y valores de Mn que variaban de aproximadamente 30 000 a aproximadamente 50 000 g/mol. Por el contrario, el polímero unimodal del Ejemplo 1 tenía valores más bajos de Mw y Mn.

Las **Figuras 3-4** ilustran las propiedades de reología dinámica a 190 °C para los polímeros de los Ejemplos 1 y 3-8, y la **Tabla III** resume ciertas características reológicas de los polímeros de los Ejemplos 1-8. Sorprendentemente, los polímeros basados en metaloceno (Ejemplos 2-8) se produjeron con una procesabilidad aproximadamente equivalente a la de un polímero a base de cromo (Ejemplo 1), y con una resistencia a la fusión equivalente o superior (por ejemplo, como se refleja en la viscosidad a cizallamiento cero). Se usó el modelo Carreau-Yasuda (CY) para el Ejemplo 1, mientras que el modelo CY con ajuste de fluencia se usó para los Ejemplos 2-8.

La **Figura 5** ilustra los bajos niveles de LCB de los polímeros consistente con aspectos de esta invención. El radio de giro frente al logaritmo del peso molecular para un estándar lineal y los polímeros de los Ejemplos 4, 5 y 7, con datos de SEC-MALS, se proporciona en la Figura 5. Estos polímeros eran sustancialmente lineales con cantidades mínimas de LCB, por ejemplo, menos de aproximadamente 0,01 LCB, o menos de aproximadamente 0,008 LCB, etc., por 1000 átomos de carbono totales en el intervalo de peso molecular de 500 000 a 5 000 000 g/mol, o en el intervalo de peso molecular de 500 000 a 2 000 000 g/mol, del polímero.

La **Tabla IV** resume ciertas propiedades de polímero y mecánicas/de rendimiento de los Ejemplos 1-9, mientras que la **Tabla V** resume el rendimiento del moldeo por soplado de los Ejemplos 1-9. Los polímeros de los Ejemplos 2-8 tenían densidades que variaban de aproximadamente 0,950 a 0,958 g/cm^3 y HLMI que variaban de aproximadamente 3 a aproximadamente 10 g/10 min; estas características fueron similares a las de los Ejemplos 1 y 9. Sin embargo, inesperadamente, las propiedades de ESCR e impacto (Charpy y tracción) de los Ejemplos 2-8 fueron muy superiores a las de los Ejemplos 1 y 9; por ejemplo, el rendimiento de ESCR fue al menos 10 veces mejor. Por lo tanto, los polímeros descritos en la presente descripción pueden proporcionar ESCR, dureza, resistencia al impacto mejorados a una densidad y/o HLMI equivalente (o mayor), en comparación con las resinas a base de cromo.

Los resultados de la prueba en la **Tabla V** indican que los polímeros de los Ejemplos 2-8, inesperadamente, procesados de manera similar a los de los polímeros a base de cromo de los Ejemplos 1 y 9, por ejemplo, con un tiempo de colgado, un peso de la pieza y un fondo plano similares, dan como resultado experimentos representativos de moldeo por soplado. Mediante el uso del Ejemplo 1 como punto de referencia, los polímeros de los Ejemplos 2-8 también tenían un hinchamiento del extrudido y un hinchamiento en peso sorprendentemente similares. Estos resultados confirman la capacidad de procesamiento similar al cromo de los polímeros de los Ejemplos 2-8 en condiciones comerciales de moldeo por soplado.

Tabla I. Ejemplos 2-8 - Datos de polimerización y HLMI y densidad de polímeros

Ejemplo	MET1/MET2 (ppm)	Alimentación de H_2 (mlb/hr)	C_2H_4 (% mol)	1-hexeno (mlb/lb C_2H_4)	TIBA (ppm)	HLMI (g/10 min)	Densidad (g/cc)
2	0,68/1,29	1,75	12,34	1,8	154	3,35	0,9546
3	0,77/1,23	1,75	12,17	2,3	153	4,73	0,9566
4	0,68/1,09	1,75	11,19	3,7	146	9,70	0,9548
5	0,54/0,99	1,75	12,06	3,5	142	6,78	0,9542
6	0,56/0,93	1	12,06	2,5	153	3,36	0,9521
7	0,71/0,97	1	11,86	3,5	170	4,77	0,9534
8	0,65/0,79	1	11,38	3,8	160	6,58	0,9528

Tabla II. Ejemplos 1-8 - Caracterización del peso molecular (g/mol)

Ejemplo	Mn/1000	Mw/1000	Mz/1000	Mv/1000	Mp/1000	Mw/Mn	Mz/Mw	IB	Ivc
1	19,25	299,6	1945	217,1	84,3	15,56	6,49	1,729	2,96
2	38,07	539,2	2582	384,7	69,0	14,16	4,79	1,537	4,48
3	35,08	472,0	2496	332,3	70,8	13,45	5,29	1,481	4,03
4	33,03	377,3	2119	265,6	69,0	11,42	5,62	1,385	3,42
5	34,44	421,1	2241	297,7	70,8	12,23	5,32	1,409	3,72
6	47,41	512,4	2754	363,3	91,7	10,81	5,37	1,325	4,30
7	48,31	441,9	2646	310,1	94,1	9,15	5,99	1,274	3,83
8	46,61	424,8	2781	294,4	91,7	9,11	6,55	1,240	3,69

Tabla III. Ejemplos 1-8 - Caracterización reológica a 190 °C

Ejemplo	Cizallamiento cero (Pa-seg)	Tau(τ) (seg)	Parámetro CY-a	η @ 0,1 (Pa-seg)	Tan d @ 0,1 (grados)	η @ 100 (Pa-seg)	Tan d @ 100 (grados)
1	1,82E+06	7,53E+00	0,1927	1,07E+05	1,3860	2,83E+03	0,6353
2	4,68E+06	6,91E+01	0,4159	4,65E+05	0,8136	3,22E+03	0,3284
3	3,67E+06	6,06E+01	0,3710	3,37E+05	0,8789	2,71E+03	0,3475
4	2,78E+06	4,36E+01	0,2686	1,73E+05	1,0350	2,15E+03	0,4323
5	3,95E+06	6,61E+01	0,3036	2,52E+05	0,9294	2,47E+03	0,3864
6	2,33E+07	3,35E+02	0,2154	3,05E+05	0,8356	3,14E+03	0,4331
7	1,56E+07	2,15E+02	0,1992	2,13E+05	0,9089	2,62E+03	0,4714
8	8,67E+07	8,21E+02	0,1326	1,53E+05	0,9233	2,38E+03	0,5725

Tabla IV. Ejemplos 1-9 - HLMI, densidad y propiedades mecánicas/de rendimiento

Ejemplo	Densidad (g/cc)	HLMI (g/10 min)	Charpy (kJ/m^2)	Tracción por impacto (kJ/m^2)	ESCR (condición B, 10 %, h)
1	0,9547	6,28	24,65	420	102
2	0,9546	3,35	61,02	>733	>1000
3	0,9566	4,73	51,49	>733	>1000
4	0,9548	9,70	33,27	505	>1000
5	0,9542	6,78	37,84	691	>1000
6	0,9521	3,36	59,13	>733	>1000
7	0,9534	4,77	48,44	633	>1000
8	0,9528	6,58	39,80	578	>1000
9	0,9485	7,97	6,98	283	101

Tabla V. Ejemplos 1-9 - Comparación del rendimiento del moldeo por soplado

Ejemplo	Tiempo de colgado (seg)	Peso de la pieza (g)	Hinchamiento en peso (Δ frente a Ej. 1, %)	Fondo plano (pulgada)	Hinchamiento del extrudido (Δ frente a Ej. 1, %)
1	21,5	2335	Línea base	10,5	Línea base
2	28,0	1774	-0,24	9,5	-0,10
3	21,4	1789	-0,23	8,7	-0,17
4	10,9	2033	-0,13	9,3	-0,11
5	17,4	1892	-0,19	8,8	-0,16
6	28,1	2298	-0,02	9,9	-0,06
7	16,4	2294	-0,02	9,9	-0,06
8	12,2	2427	0,04	10,6	0,01
9	27,8	2176	-0,07	9,9	-0,06

La invención se describió anteriormente con referencia a numerosos aspectos y modalidades, y ejemplos específicos. Muchas variaciones sugerirán a los expertos en la técnica a la luz de la descripción detallada anterior. Todas de tales variaciones evidentes se encuentran comprendidas por el alcance pretendido total de las reivindicaciones adjuntas.

alúmina recubierta con sílice, alúmina recubierta con sílice sulfatada, o cualquier combinación de las mismas.

REIVINDICACIONES

1. Un polímero de etileno que tiene una densidad mayor que o igual a aproximadamente 0,945 g/cm^3, un índice de fusión a carga alta (HLMI) en un intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 25 g/10 min, un peso molecular promedio en peso (Mw) en un intervalo de 300 000 a aproximadamente 800 000 g/mol, un peso molecular promedio en número (Mn) en un intervalo de aproximadamente 20 000 a aproximadamente 60 000 g/mol, y una relación de Mw/Mn en un intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 22 y en donde el polímero de etileno tiene una viscosidad a cizallamiento cero en un intervalo de aproximadamente 1 x 10^6 a aproximadamente 1 x 10^9 Pa-seg.

2. El polímero de conformidad con la reivindicación 1, en donde el polímero de etileno tiene:
una densidad en un intervalo de aproximadamente 0,95 a aproximadamente 0,965 g/cm^3;
un HLMI en un intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 20 g/10 min;
un Mw en un intervalo de aproximadamente 325 000 a aproximadamente 650 000 g/mol;
un Mn en un intervalo de aproximadamente 25 000 a aproximadamente 55 000 g/mol; y
una relación de Mw/Mn en un intervalo de aproximadamente 6 a aproximadamente 18.

3. El polímero de conformidad con la reivindicación 1, en donde el polímero de etileno tiene una ESCR de al menos 1000 horas.

4. El polímero de conformidad con la reivindicación 1, en donde el polímero de etileno tiene:
una distribución de peso molecular bimodal;
menos de aproximadamente 0,008 ramificaciones de cadena larga por 1000 átomos de carbono totales; y
una distribución inversa de comonómero.

5. El polímero de conformidad con la reivindicación 1, en donde el polímero de etileno es un copolímero de etileno/1-buteno, un copolímero de etileno/1-hexeno o un copolímero de etileno/1-octeno.

6. Un artículo que comprende el polímero de etileno de conformidad con la reivindicación 1.

Figura 1

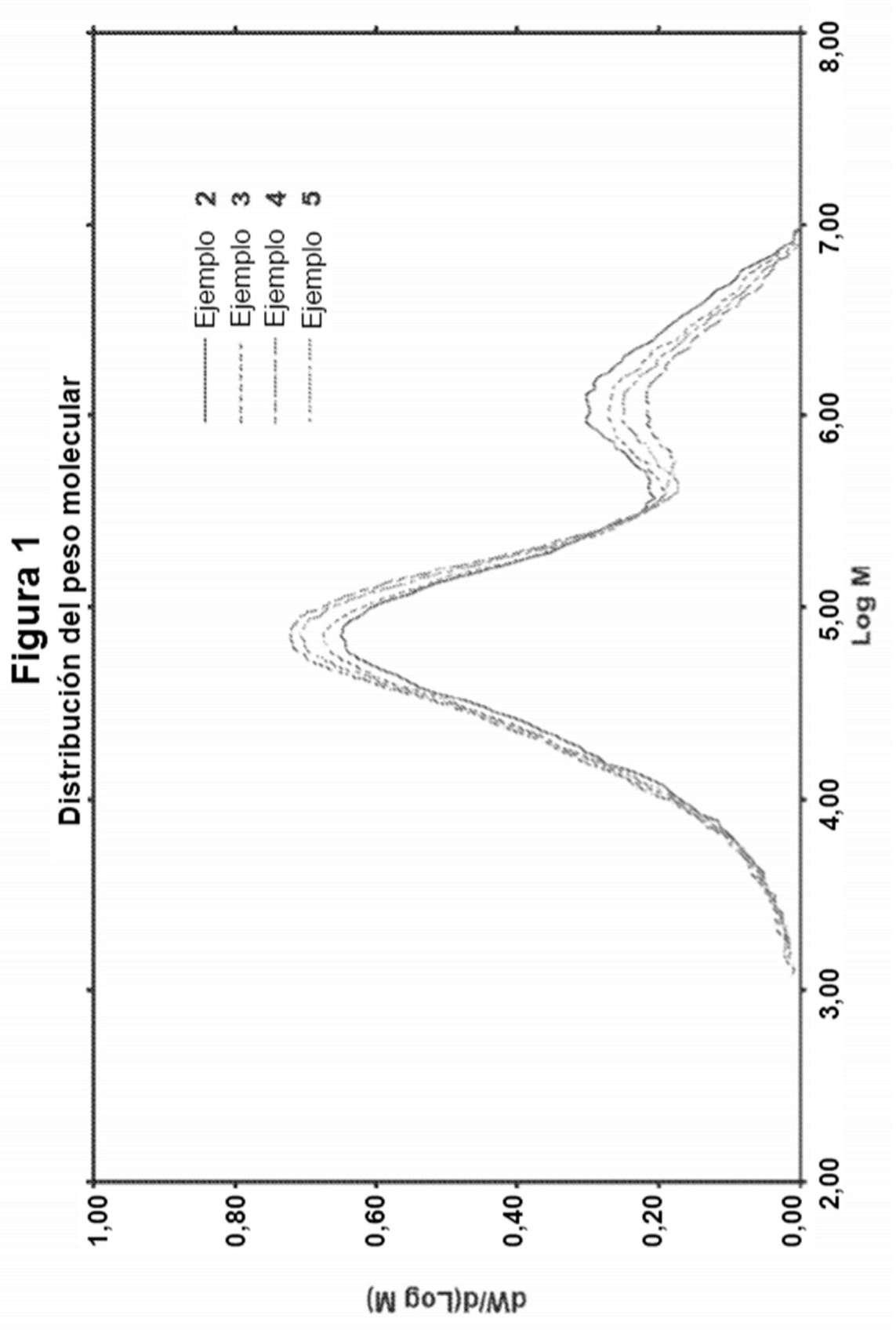

Distribución del peso molecular
Ejemplo 2
Ejemplo 3
Ejemplo 4
Ejemplo 5
dW/d(Log M)
1,00
0,80
0,60
0,40
0,20
0,00
2,00
3,00
4,00
5,00
6,00
7,00
8,00
Log M

Figura 2

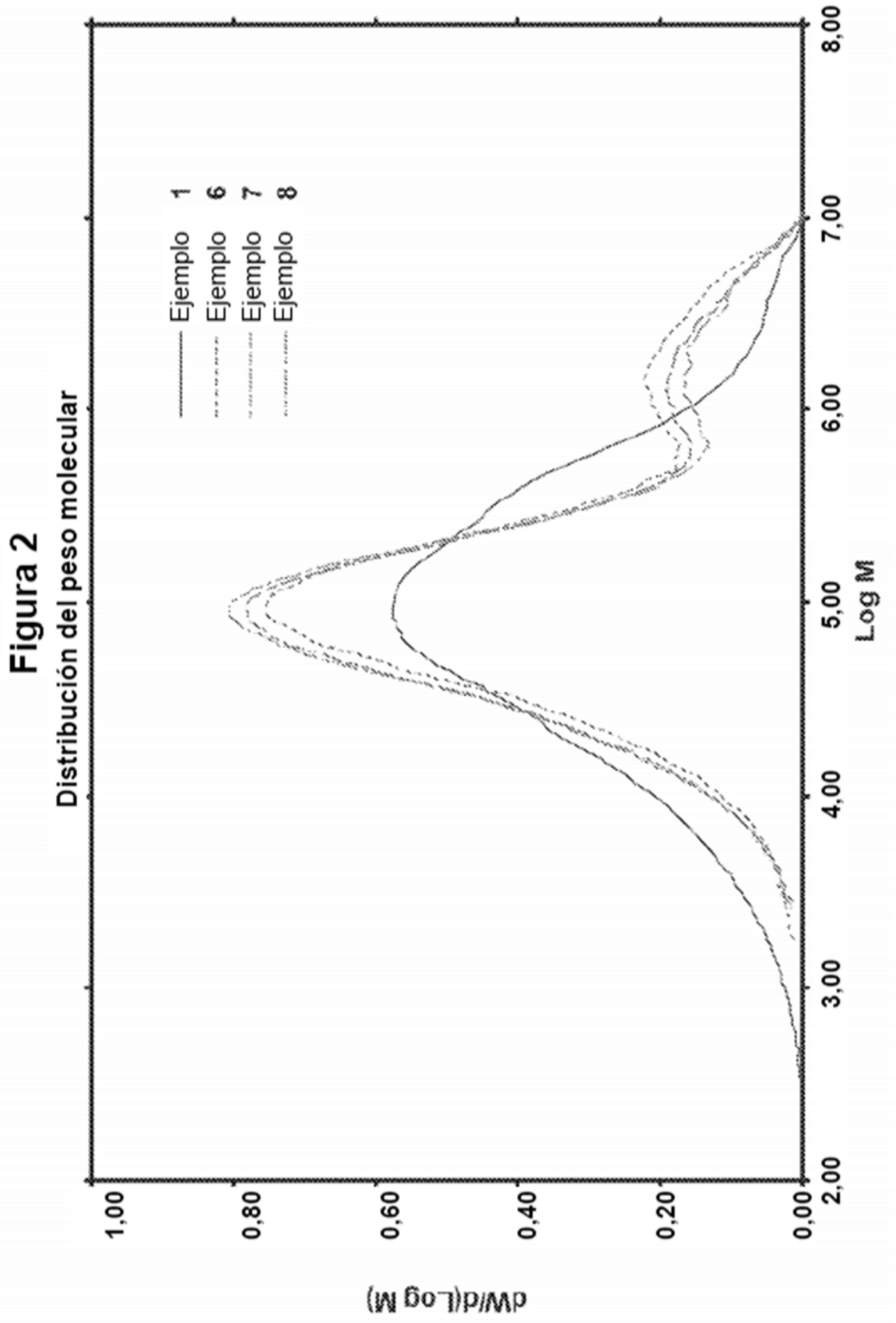

Distribución del peso molecular
Ejemplo 1
Ejemplo 6
Ejemplo 7
Ejemplo 8
dW/d(Log M)
Log M
1,00
0,80
0,60
0,40
0,20
0,00
2,00
3,00
4,00
5,00
6,00
7,00
8,00

Figura 3

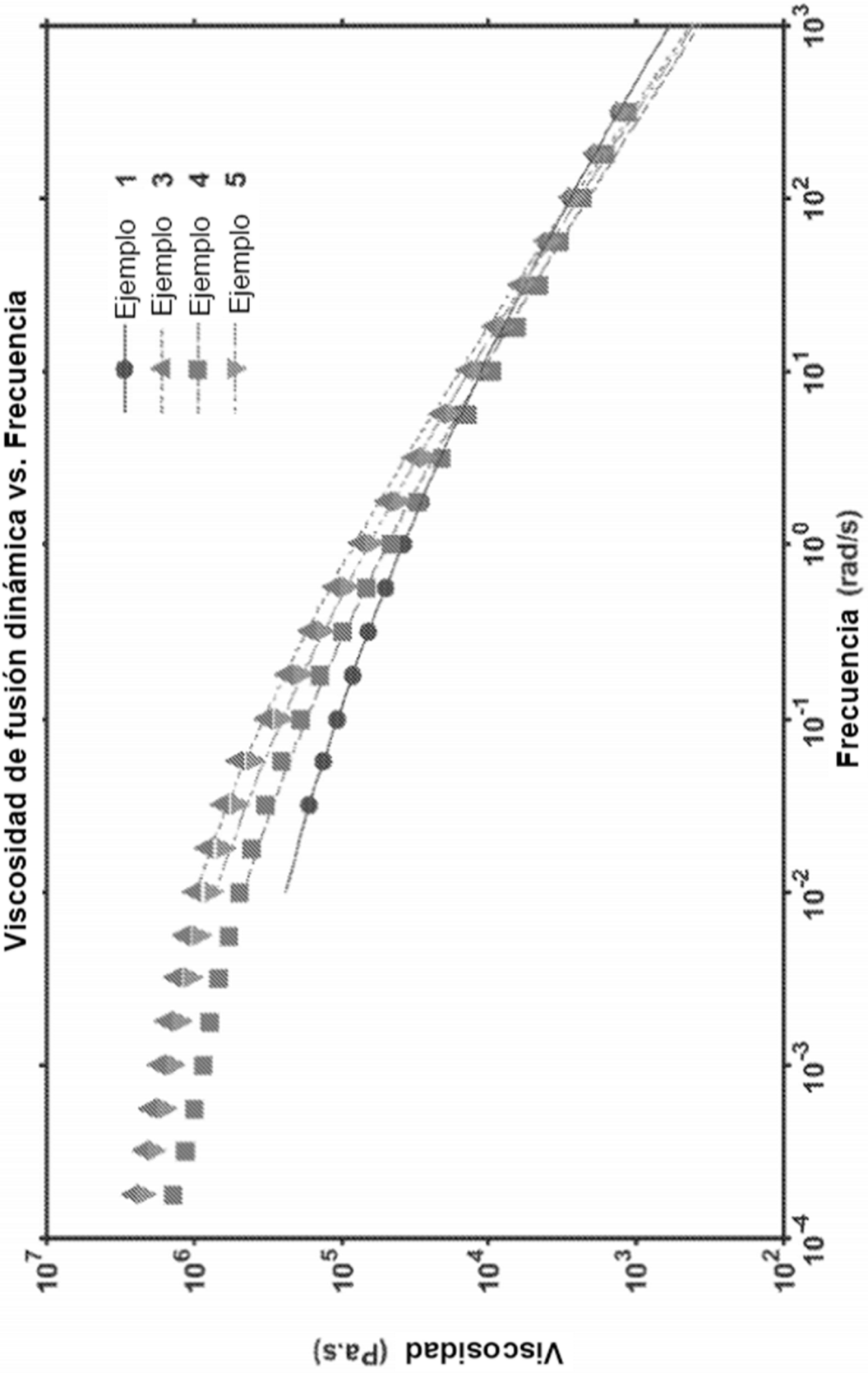

Viscosidad de fusión dinámica vs. Frecuencia
Ejemplo 1
Ejemplo 3
Ejemplo 4
Ejemplo 5
Viscosidad (Pa.s)
Frecuencia (rad/s)
10^7
10^6
10^5
10^4
10^3
10^2
10^-4
10^-3
10^-2
10^-1
10^0
10^1
10^2
10^3

Figura 4

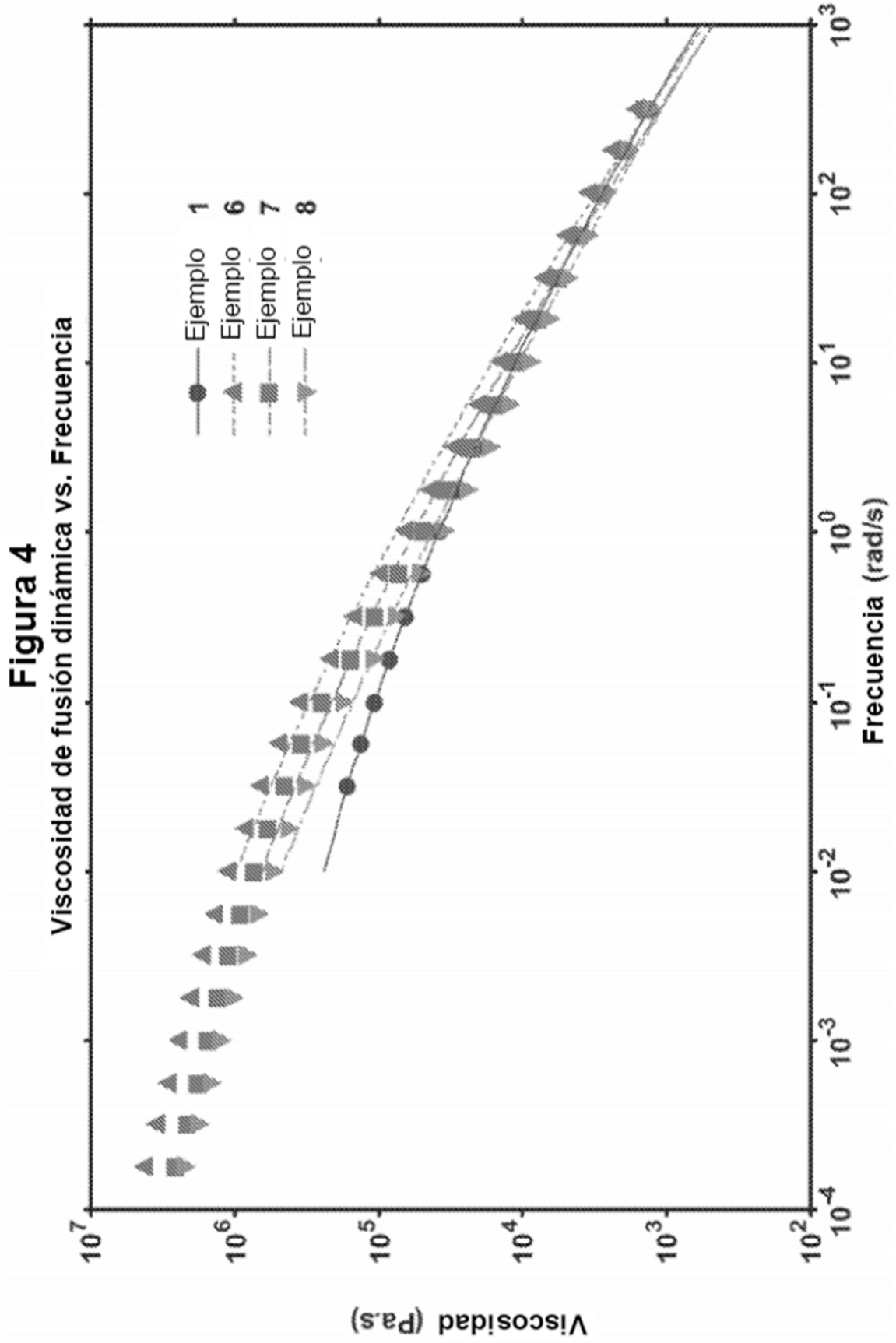
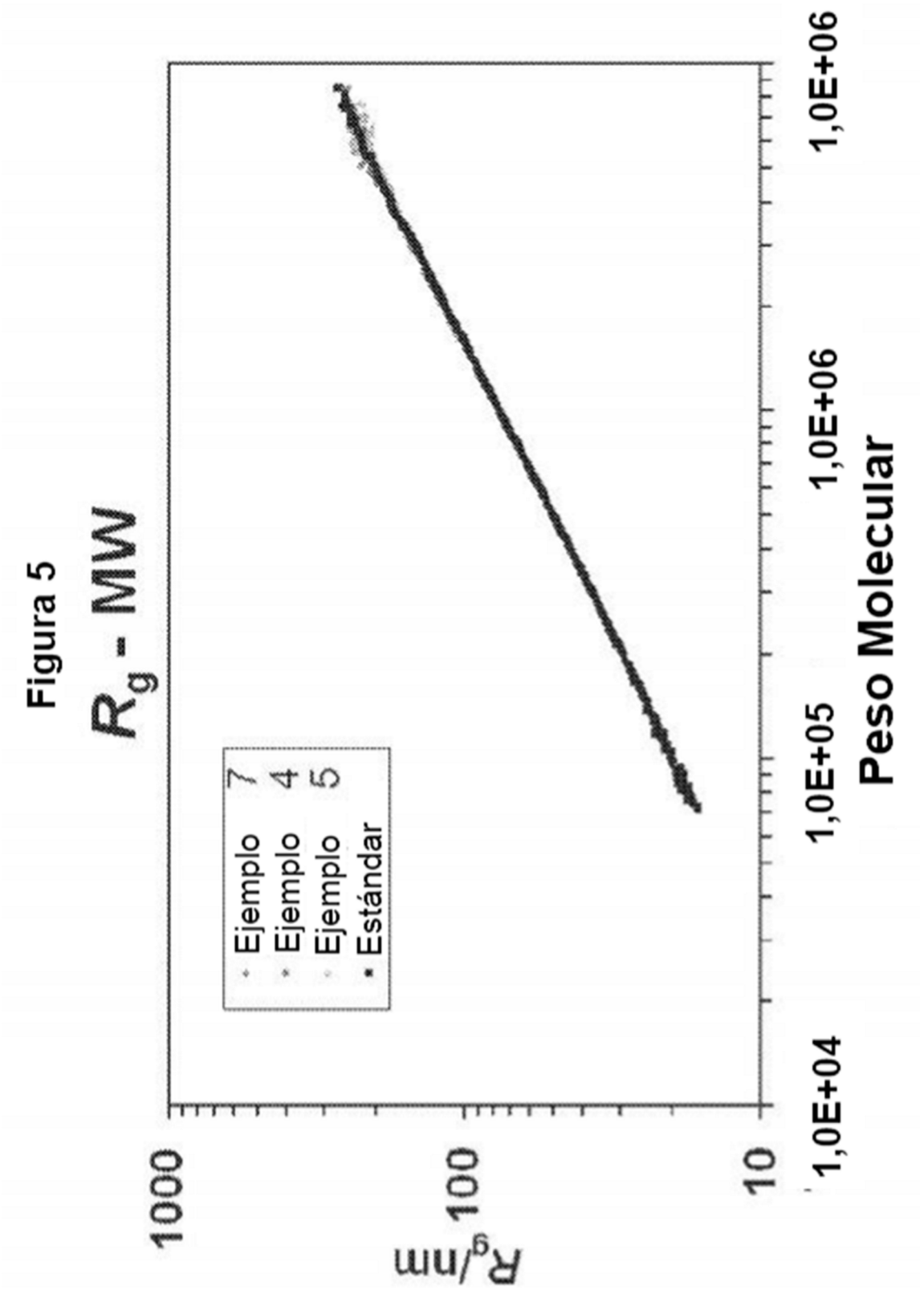

Viscosidad de fusión dinámica vs. Frecuencia
Ejemplo 1
Ejemplo 6
Ejemplo 7
Ejemplo 8
Viscosidad (Pa.s)
Frecuencia (rad/s)
10^7
10^6
10^5
10^4
10^3
10^2
10^-4
10^-3
10^-2
10^-1
10^0
10^1
10^2
10^3

Figura 5


R_g - MW
Ejemplo 7
Ejemplo 4
Ejemplo 5
Estándar
R_g/nm
1000
100
10
1,0E+04
1,0E+05
1,0E+06
1,0E+06
Peso Molecular