

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 918 979**

51 Int. Cl.:

**C08F 210/16** (2006.01)

**C08F 4/6592** (2006.01)

**C08F 2/34** (2006.01)

**C08F 210/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.02.2015 PCT/US2015/015123**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.08.2015 WO15123166**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.02.2015 E 15708625 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.03.2022 EP 3105262**

54 Título: **Métodos para preparar copolímeros de etileno**

30 Prioridad:

**11.02.2014 US 201461938466 P**

**11.02.2014 US 201461938472 P**

**18.04.2014 US 201461981291 P**

**28.04.2014 US 201461985151 P**

**01.08.2014 US 201462032383 P**

**05.12.2014 US 201462087905 P**

**05.12.2014 US 201462087911 P**

**05.12.2014 US 201462088196 P**

**05.12.2014 US 201462087914 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**21.07.2022**

73 Titular/es:

**UNIVATION TECHNOLOGIES, LLC (100.0%)**

**5555 San Felipe, Suite 1900**

**Houston, TX 77056, US**

72 Inventor/es:

**RIX, FRANCIS C.;**

**LUE, CHING-TAI;**

**HARLAN, C. JEFF y**

**MCCULLOUGH, LAUGHLIN G.**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 918 979 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Métodos para preparar copolímeros de etileno

**Antecedentes**

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

10 Se han usado varias composiciones catalizadoras que contienen un único sitio, por ejemplo, catalizadores de metalloceno, para preparar copolímeros de polietileno, que han producido copolímeros relativamente homogéneos a buenas velocidades de polimerización. A diferencia de las composiciones catalizadoras tradicionales de Ziegler-Natta, las composiciones catalizadoras de sitio único, como los catalizadores de metalloceno, son compuestos catalizadores en los que cada molécula catalítica contiene uno o solo unos pocos sitios de polimerización. Los catalizadores de sitio único a menudo producen copolímeros de polietileno que tienen una distribución estrecha de peso molecular. Aunque existen catalizadores de sitio único que pueden producir distribuciones de peso molecular más amplias, estos catalizadores a menudo muestran un estrechamiento de la distribución de peso molecular a medida que aumenta la temperatura de reacción, por ejemplo, para aumentar las velocidades de producción. Además, un catalizador de sitio único a menudo incorporará el comonomero entre las moléculas del copolímero de polietileno a una velocidad relativamente uniforme. La distribución de peso molecular y la cantidad de incorporación de comonomero se pueden usar para determinar una distribución de la composición.

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

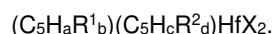
25 Se sabe que la distribución de la composición influye en las propiedades de los copolímeros, por ejemplo, rigidez, dureza, contenido extraíble, resistencia al agrietamiento por estrés ambiental y sellado térmico, entre otras propiedades. La distribución de la composición de una poliolefina puede medirse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

30 En general, se sabe en la técnica que la distribución de la composición de una poliolefina depende en gran medida del tipo de catalizador utilizado, y es típicamente invariable para un sistema catalizador concreto. Los catalizadores Ziegler-Natta y los catalizadores basados en cromo producen resinas con distribuciones de composición amplias (BCD), mientras que los catalizadores de metalloceno normalmente producen resinas con distribuciones de composición estrechas (NCD).

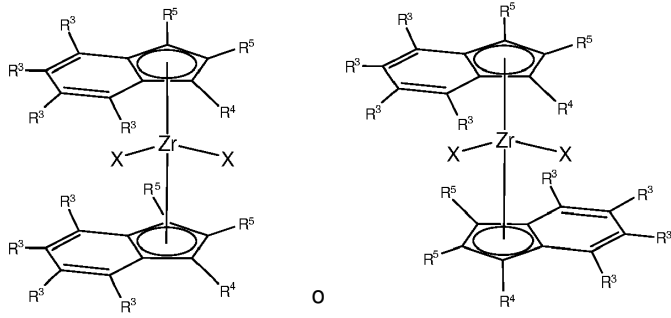
35 Las resinas que tienen una distribución de composición ortogonal amplia (BOCD) en la que el comonomero se incorpora predominantemente en las cadenas de alto peso molecular pueden conducir a propiedades físicas mejoradas, por ejemplo, propiedades de dureza y resistencia al agrietamiento por estrés ambiental (ESCR). Debido a las propiedades físicas mejoradas de las resinas con distribuciones de composición ortogonal necesarias para los productos comercialmente deseables, existe la necesidad de técnicas controladas para formar copolímeros de polietileno que tengan una distribución de composición ortogonal amplia.

**Sumario**

45 Una realización ilustrativa descrita en el presente documento proporciona un método de polimerización de olefinas para producir un polímero de poliolefina con una distribución de composición multimodal, que incluye poner en contacto etileno y un comonomero con un sistema catalizador. El sistema catalizador incluye un primer compuesto catalizador y un segundo compuesto catalizador que están co-soportados para formar un sistema catalizador comúnmente soportado. El primer compuesto catalizador incluye un compuesto con la fórmula siguiente:

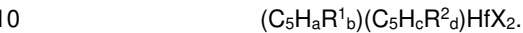


50 En esta fórmula, cada  $R^1$  es independientemente H, un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbilo sustituido, o un grupo heteroátomo; cada  $R^2$  es independientemente H, un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbilo sustituido o un grupo heteroátomo; a y c son  $\geq 3$ ;  $a+b = c+d = 5$ ; al menos un  $R^1$  y el menos un  $R^2$  es un grupo hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido; los grupos  $R^1$  y  $R^2$  adyacentes pueden estar acoplados para formar un anillo; y cada X es independientemente un grupo saliente seleccionade de un grupo hidrocarbilo lábil, hidrocarbilo sustituido o heteroátomo, o un radical divalente que se une a un grupo  $R^1$  o  $R^2$ . El Segundo compuesto catalizador incluye al menos una de las siguientes fórmulas:

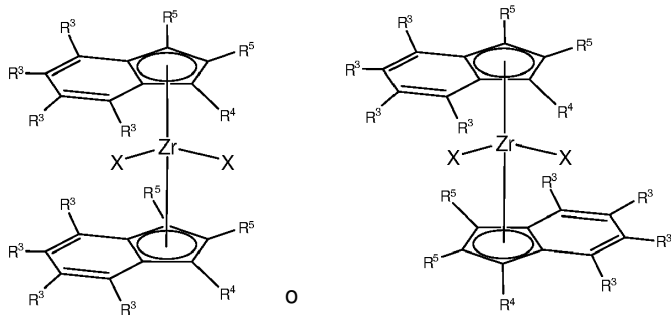


En estas fórmulas, cada R<sup>3</sup> es independientemente H, un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbilo sustituido o un grupo heteroátomo; R<sup>4</sup> es un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbilo sustituido o un grupo heteroátomo; cada R<sup>5</sup> es independientemente H, un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbilo sustituido, o un grupo heteroátomo; en donde R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> pueden ser iguales o diferentes; y cada X es independientemente un grupo saliente seleccionado de un grupo hidrocarbilo lábil, hidrocarbilo sustituido o heteroátomo.

Otra realización proporciona una composición de catalizador que incluye un primer compuesto catalizador y un segundo compuesto catalizador que están cosoportados formando un sistema catalizador comúnmente soportado. El primer compuesto catalizador incluye un compuesto con la fórmula siguiente:



En esta fórmula, cada R<sup>1</sup> es independientemente H, un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbilo sustituido, o un grupo heteroátomo; cada R<sup>2</sup> es indeoendientemente un H, grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbilo sustituido, o un grupo heteroátomo; a y c son ≥ 3; a+b = c+d = 5; al menos un R<sup>1</sup> y al menos un R<sup>2</sup> es un grupo hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido; los grupos R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> adyacentes pueden estar acoplados para formar un anillo; y cada X es independientemente un grupo saliente seleccionado de un grupo hidrocarbilo lábil, hidrocarbilo sustituido o grupo heteroátomo o un radical divalente que se une a un grupo R<sup>1</sup> o R<sup>2</sup>. El Segundo compuesto catalizador incluye al menos una de las fórmulas siguientes:



En estas fórmulas, cada R<sup>3</sup> es independientemente H, un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbilo sustituido, o un grupo heteroátomo; R<sup>4</sup> es un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbilo sustituido o un grupo heteroátomo; cada R<sup>5</sup> es independientemente H, un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbilo sustituido, o un grupo heteroátomo; en donde R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, y R<sup>5</sup> pueden ser iguales o diferentes y cada X es independientemente un grupo saliente seleccionado de un grupo hidrocarbilo lábil, hidrocarbilo sustituido o grupo heteroátomo. X puede ser un radical divalente que se une a un sustituyente R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, o R<sup>5</sup>.

**Breve descripción de los dibujos**

La Fig. 1 es un esquema de un sistema reactor en fase gaseosa, que muestra la adición de al menos dos catalizadores, al menos uno de los cuales se añade como catalizador de ajuste.

La Fig. 2 es un gráfico de varios polímeros que se prepararon para ensayar las capacidades relativas de varios catalizadores de metalloceno para preparar una resina que tiene aproximadamente un índice de fusión (MI) de 1 y una densidad (D) de aproximadamente 0,92.

La Fig. 3 es un gráfico de la serie de polímeros de la Fig. 2, que muestra la proporción de índices de fusión (MIR) de la serie de polímeros producidos mediante diferentes catalizadores de metalloceno (MCN).

La Fig. 4 es un diagrama de flujo de un método para producir un catalizador de polimerización co-soportado.

## Descripción detallada

Se ha descubierto que cuando un soporte se impregna con múltiples catalizadores, se pueden lograr nuevos materiales poliméricos con un equilibrio mejorado de rigidez, dureza y procesabilidad, p.ej., controlando las cantidades y los tipos de catalizadores presentes en el soporte. Como se describe en las realizaciones de la presente memoria, se puede usar una selección apropiada de los catalizadores y las proporciones para ajustar la distribución de peso molecular (MWD), la distribución de ramificaciones de cadena corta (SCBD) y la distribución de ramificaciones de cadena larga (LCBD) del polímero, por ejemplo, para proporcionar un polímero con una distribución de composición ortogonal amplia (BOCD). Las MWD, SCBD y LCBD se controlarían combinando catalizadores con el peso molecular medio en peso (Mw) apropiado, la incorporación de comonómeros y la formación de ramificaciones de cadena larga (LCB) en las condiciones de la polimerización.

El empleo de múltiples precatalizadores que se co-soportan en un único soporte mezclado con un activador, como un metilaluminoxano de sílice (SMAO), puede proporcionar una ventaja en los costes al generar el producto en un reactor en lugar de múltiples reactores. Además, el uso de un único soporte también asegura una mezcla íntima de los polímeros y ofrece una operatividad mejorada respecto de la preparación de una mezcla de polímeros de diferentes Mw y densidades independientemente a partir de múltiples catalizadores en un único reactor. Como se usa en la presente memoria, un precatalizador es un compuesto catalizador antes de la exposición al activador.

Como ejemplo, para las aplicaciones de película de polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), sería deseable preparar un copolímero de etileno-hexeno con un peso molecular de entre aproximadamente 90 kg/mol y 110 kg/mol, o aproximadamente 100 kg/mol y una densidad media de entre aproximadamente 0,9 y 0,925, o aproximadamente 0,918. La MWD típica para las resinas de metaloceno lineales es 2,5 - 3,5. Los estudios de mezclas indican que sería deseable ampliar esta distribución empleando dos catalizadores que proporcionen cada uno pesos moleculares medios diferentes. La proporción de Mw para el componente de bajo peso molecular y el componente de alto peso molecular estaría entre 1:1 y 1:10, o aproximadamente 1:2 y 1:5.

La densidad de un copolímero de polietileno proporciona una indicación de la incorporación de comonómero en un polímero, y las densidades más bajas indican una mayor incorporación. La diferencia en las densidades del componente de bajo peso molecular (LMW) y el componente de alto peso molecular (HMW) sería preferiblemente mayor que aproximadamente 0,02, o mayor que aproximadamente 0,04, y el componente HMW tendría una densidad menor que el componente LMW. Para dos resinas con Mw de 25 Kg/mol y 125 Kg/mol, la diferencia en la densidad requiere aproximadamente una diferencia de 1,5:1 o preferiblemente aproximadamente 2:1, o más preferiblemente aproximadamente 3:1 o más preferiblemente 4:1 o incluso mayor de 4:1 en la capacidad de incorporación de comonómero. También es deseable minimizar el nivel de ramificación de cadena larga (LCB) en el polímero, ya que proporciona una fuerte orientación en la fabricación de películas que desequilibra la fuerza de ruptura MD/TD y reduce la dureza.

Estos factores pueden ajustarse controlando la MWD y SCBD, que, a su vez, pueden ajustarse cambiando la cantidad relativa de los dos precatalizadores en el soporte. Esto puede ajustarse durante la formación de los precatalizadores, por ejemplo, soportando dos catalizadores en un único soporte. En algunas realizaciones, las cantidades relativas de los precatalizadores se pueden ajustar añadiendo uno de los componentes a una mezcla de catalizadores en ruta al reactor en un proceso denominado "ajuste". La retroalimentación de los datos de propiedades del polímero se puede usar para controlar la cantidad de adición de catalizador. Se sabe que los metalocenos (MCN) se ajustan bien con otros catalizadores.

Además, se puede preparar una variedad de resinas con diferentes MWD, SCBD y LCBD a partir de un número limitado de catalizadores. Para realizar esta función, los precatalizadores se deberían ajustar bien en los soportes del activador. Dos parámetros que benefician esto son la solubilidad en disolventes de alcanos y el soporte rápido en la suspensión de catalizador en ruta hacia el reactor. Esto favorece el uso de MCNs para lograr MWD, SCBD y LCBD controladas. Las técnicas para seleccionar los catalizadores que pueden usarse para generar las composiciones de pesos moleculares deseados, incluidos los sistemas de polímeros BOCD, se describen en la presente memoria.

Se pueden usar diversos sistemas catalizadores y componentes para generar los polímeros y las composiciones de pesos moleculares descritas. Esto se discute en las siguientes secciones. La primera sección discute los compuestos catalizadores que pueden usarse en las realizaciones. La segunda sección discute la generación de suspensiones de catalizadores que pueden usarse para implementar las técnicas descritas. La tercera sección discute los soportes de catalizador que pueden usarse. La cuarta sección discute los activadores de catalizador que pueden usarse. La quinta sección discute las disoluciones de componentes catalizadores que pueden usarse para añadir catalizadores adicionales en los sistemas de ajuste. Las polimerizaciones en fase gaseosa pueden usar agentes de control estático o de continuidad, que se analizan en la sexta sección. Un reactor de polimerización en fase gaseosa con un sistema de alimentación de ajuste se discute en la séptima sección. El uso de la composición catalizadora para controlar las propiedades del producto se discute en una octava sección, y un proceso de polimerización ejemplar se discute en una novena sección. Se incorporan ejemplos de la implementación de los procedimientos discutidos en una décima sección.

## Compuestos catalizadores

## Compuestos catalizadores de metalloceno

Los compuestos catalizadores de metalloceno pueden incluir compuestos "semi-sándwich" y/o "sándwich completo" que tienen uno o más ligandos Cp (ciclopentadienilo y ligandos isolobales a ciclopentadienilo) unidos a al menos un átomo de metal del Grupo 3 al Grupo 12, y uno o más grupo(s) saliente(s) unido(s) al al menos un átomo de metal. Como se usa en la presente memoria, toda referencia a la Tabla Periódica de los Elementos y sus grupos es a la NUEVA NOTACIÓN publicada en el DICCIONARIO QUÍMICO CONDENSADO DE HAWLEY, decimotercera edición, John Wiley & Sons, Inc., (1997) (reproducido allí con permiso de la IUPAC), a menos que se haga referencia al formulario de la IUPAC anterior anotado con números romanos (que también aparecen en el mismo), o a menos que se indique lo contrario.

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

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

El o los compuestos catalizadores de metalloceno se pueden representar mediante la fórmula (I):



en la que M es como se describió anteriormente; cada X está unido químicamente a M; cada grupo Cp está unido químicamente a M; y n es 0 o un número entero de 1 a 4, y 1 o 2 en una realización ejemplar particular.

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

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

Como se usa en la presente memoria, y en las reivindicaciones, los sustituyentes de hidrocarbilo, o grupos, están formados por entre 1 y 100 o más átomos de carbono, y el resto es hidrógeno. Los ejemplos no limitantes de los sustituyentes hidrocarbilo incluyen los radicales alquilo lineales o ramificados o cíclicos; radicales alquenilo; radicales

alquinilo; radicales cicloalquilo; radicales arilo; radicales alquileo, o una combinación de los mismos. Los ejemplos no limitantes incluyen metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, ciclopentilo, ciclohexilo; sustituyentes olefínicamente insaturados que incluyen ligandos terminados en vinilo (por ejemplo but-3-enilo, prop-2-enilo, hex-5-enilo y similares), grupos bencilo o fenilo y similares, incluidos todos sus isómeros, por ejemplo butilo terciario, isopropilo y similares.

5 Como se usa en la presente memoria, y en las reivindicaciones, los sustituyentes o grupos hidrocarbilo sustituidos están formados por entre 1 y 100 o más átomos de carbono, y el resto son átomos de hidrógeno, flúor, cloro, bromo, yodo, oxígeno, azufre, nitrógeno, fósforo, boro, silicio, germanio o estaño u otros sistemas de átomos tolerantes a los sistemas de polimerización de olefinas. Los sustituyentes hidrocarbilo sustituidos son radicales basados en carbono. Los ejemplos no limitantes de los sustituyentes hidrocarbilo sustituidos son el radical trifluorometilo, los radicales  
10 trimetilsilanometilo ( $\text{Me}_3\text{SiCH}_2$ -).

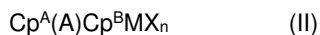
Como se usa en la presente memoria, y en las reivindicaciones, los sustituyentes o grupos con heteroátomos son los radicales basados en flúor, cloro, bromo, yodo, oxígeno, azufre, nitrógeno, fósforo, boro, silicio, germanio o estaño. Pueden ser el heteroátomo por sí mismo. Además, los sustituyentes con heteroátomos incluyen los radicales organometaloides. Los ejemplos no limitantes de sustituyentes con heteroátomos incluyen los radicales cloro, radicales  
15 fluoro, radicales metoxi, radicales difenilamino, tioalquilos, tioalquenilos, radicales trimetilsililo, radicales dimetil aluminio, radicales alcóxidihidrocarbilsililo, tris(perfluorofenil)boro y similares.

Otros radicales posibles incluyen alquilos y arilos sustituidos tales como, por ejemplo, fluorometilo, fluoetilo, difluoetilo, yodopropilo, bromohexilo, clorobencilo, radicales organometaloides sustituidos con hidrocarbilo que incluyen trimetilsililo, trimetilgermilo, metildietilsililo, y similares, y los radicales organometaloides sustituidos con  
20 halocarbilo, que incluyen tris(trifluorometil)sililo, metilbis(difluorometil)sililo, bromometildimetilgermilo y similares; y radicales de boro disustituidos que incluyen dimetilboro, por ejemplo; y radicales del Grupo 15 disustituidos que incluyen dimetilamina, dimetilfosfina, difenilamina, metilfenilfosfina, así como radicales del Grupo 16 que incluyen metoxi, etoxi, propoxi, fenoxi, sulfuro de metilo y sulfuro de etilo. Otros grupos sustituyentes R incluyen, pero sin limitación, olefinas tales como los sustituyentes olefínicamente insaturados que incluyen ligandos terminados en vinilo  
25 tales como, por ejemplo, 3-butenilo, 2-propenilo, 5-hexenilo y similares. En una realización ejemplar, al menos dos grupos R (dos grupos R adyacentes en una realización ejemplar particular) se unen para formar una estructura de anillo que tiene de 3 a 30 átomos seleccionados del grupo que consiste en carbono, nitrógeno, oxígeno, fósforo, silicio, germanio, aluminio, boro y combinaciones de los mismos. Además, un grupo sustituyente R tal como 1-butanilo puede formar una asociación de enlace con el elemento M.

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

Otros ejemplos no limitantes de grupos X incluyen aminas, fosfinas, éteres, carboxilatos, dienos, radicales hidrocarburo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, radicales hidrocarburo fluorados (p.ej.,  $-\text{C}_6\text{F}_5$  (pentafluorofenilo)), alquilcarboxilatos fluorados (p.ej.,  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{O}^-$ ), hidruros, iones halógenos y combinaciones de los mismos. Otros  
50 ejemplos de ligandos X incluyen grupos alquilo tales como ciclobutilo, ciclohexilo, metilo, heptilo, tolilo, trifluorometilo, tetrametileno, pentametileno, metilideno, metoxi, etoxi, propoxi, fenoxi, bis(N-metilaniida), dimetilamida, radicales dimetilfosfuro y similares. En una realización ejemplar, dos o más X forman parte de un anillo o sistema de anillos condensados. En al menos una realización específica, X puede ser un grupo saliente seleccionado del grupo que consiste en iones cloruro, iones bromuro, alquilos  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_{10}$  y alquenilos  $\text{C}_2$  a  $\text{C}_{12}$ , carboxilatos, acetilacetatos y alcóxidos.  
55

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



Estos compuestos con puente representados por la fórmula (II) se conocen como "metalocenos con puente". Los elementos  $Cp^A$ ,  $Cp^B$ , M, X y n en la estructura (II) son como se definieron anteriormente para la fórmula (I); donde cada ligando Cp está unido químicamente a M, y (A) está unido químicamente a cada Cp. El grupo puente (A) puede incluir grupos de hidrocarburos divalentes que contienen al menos un átomo del Grupo 13 a 16, tal como, pero sin limitación, al menos uno de un átomo de carbono, oxígeno, nitrógeno, silicio, aluminio, boro, germanio, estaño y combinaciones de los mismos; donde el heteroátomo también puede ser alquilo  $C_1$  a  $C_{12}$  o arilo sustituido para satisfacer la valencia neutra. En al menos una realización específica, el grupo puente (A) también puede incluir grupos sustituyentes R como se definió anteriormente (para la fórmula (I)) que incluyen radicales halógeno y hierro. En al menos una realización específica, el grupo puente (A) puede estar representado por alquilenos  $C_1$  a  $C_6$ , alquilenos  $C_1$  a  $C_6$  sustituidos, oxígeno, azufre,  $R'_2Si=$ ,  $=Si(R')_2Si(R'_2)=$ ,  $R'_2Ge=$ , y  $R'P=$ , donde "=" representa dos enlaces químicos, R' se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidruro, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, halocarbilo, halocarbilo sustituido, organometaloide sustituido con hidrocarbilo, organometaloide sustituido con halocarbilo, boro disustituido, átomos del Grupo 15 disustituidos, átomos del Grupo 16 sustituidos y radical halógeno; y donde dos o más R' pueden unirse para formar un anillo o sistema de anillos. En al menos una realización específica, el compuesto catalizador de metaloceno con puente de fórmula (II) incluye dos o más grupos puente (A). En una o más realizaciones, (A) puede ser un grupo puente divalente unido a  $Cp^A$  y  $Cp^B$  seleccionado del grupo que consiste en hidrocarbilos  $C_1$  a  $C_{20}$  divalentes e hidrocarbilos  $C_1$  a  $C_{20}$  que contienen heteroátomos, donde los hidrocarbilos que contienen heteroátomos incluyen de uno a tres heteroátomos.

El grupo puente (A) puede incluir metileno, etileno, etilideno, propilideno, isopropilideno, difenilmetileno, 1,2-dimetiletileno, 1,2-difeniletileno, 1,1,2,2-tetrametiletileno, dimetilsililo, dietilsililo, metil-etilsililo, trifluorometilbutilsililo, bis(trifluorometil)sililo, di(n-butil)sililo, di(n-propil)sililo, di(i-propil)sililo, di(n-hexil)sililo, dicitclohexilsililo, difenilsililo, ciclohexilfenilsililo, t-butilciclohexilsililo, di(t-butilfenil)sililo, di(p-tolil)sililo, y los restos correspondientes en los que el átomo de Si se reemplaza por un átomo de Ge o C; así como dimetilsililo, dietilsililo, dimetilgermilo y dietilgermilo. El grupo puente (A) también puede incluir grupos  $-Si(\text{hidrocarbilo})_2-O-(\text{hidrocarbilo})_2Si-Si(\text{hidrocarbilo sustituido})_2-O-(\text{hidrocarbilo sustituido})_2Si-$  y similares, tales como  $-SiMe_2-O-SiMe_2-$  y  $-SiPh_2-O-SiPh_2-$ .

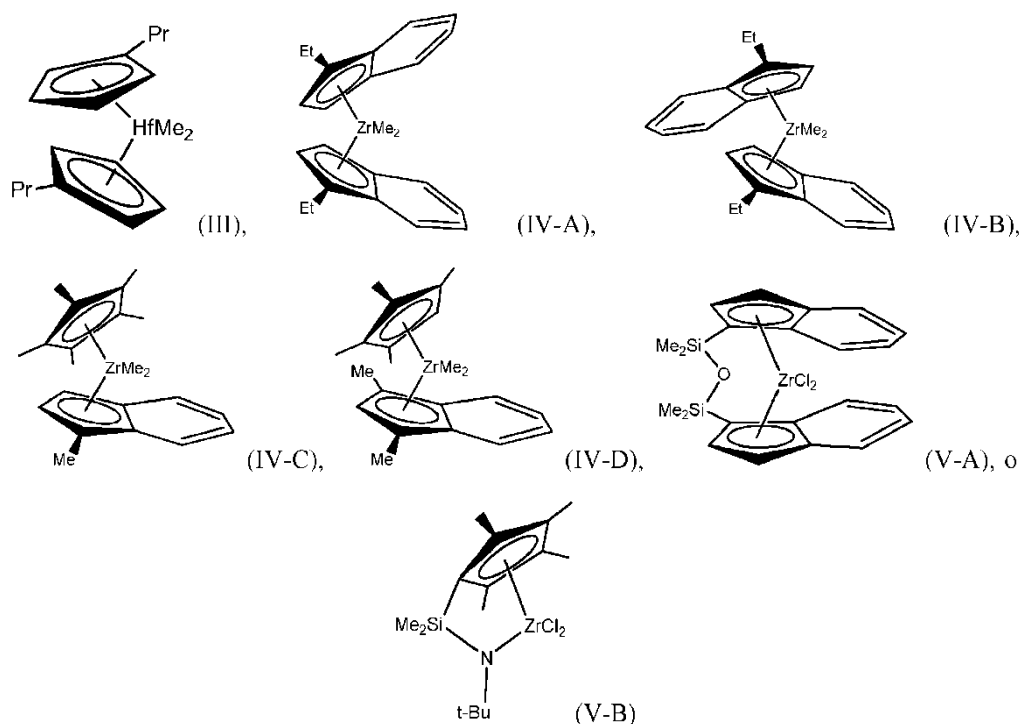
El grupo puente (A) también puede ser cíclico, que tiene, por ejemplo, de 4 a 10 miembros en el anillo; en una realización ejemplar más particular, el grupo puente (A) puede tener de 5 a 7 miembros en el anillo. Los miembros del anillo pueden seleccionarse de los elementos mencionados anteriormente y,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

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

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

Como se señaló anteriormente, la cantidad del componente de metal de transición de uno o más compuestos catalizadores de metaloceno en el sistema catalizador puede variar desde un mínimo de aproximadamente 0,01 %p, aproximadamente 0,2% en peso, aproximadamente 3 %p, aproximadamente 0,5 %p, o aproximadamente 0,7 %p hasta un máximo de aproximadamente 1 %p, aproximadamente 2 %p, aproximadamente 2,5 %p, aproximadamente 3 %p, aproximadamente 3,5 %p, o aproximadamente 4 %p, basado en el peso total del sistema catalizador.

Los ejemplos de estructuras de compuestos MCN que pueden usarse en las realizaciones inventivas o comparativas incluyen el compuesto de hafnio que se muestra en la fórmula (III), los compuestos de circonio que se muestran en las fórmulas (IV-A-C) y los compuestos de circonio con puente, que se muestran en las fórmulas (V-A-B).



5 Aunque estos compuestos se muestran con grupos metilo y cloro unidos al metal central, se puede entender que estos grupos pueden ser diferentes sin cambiar el catalizador involucrado. Por ejemplo, cada uno de estos sustituyentes puede ser independientemente un grupo metilo (Me), un grupo cloro (Cl), un grupo flúor (F) o cualquier otro grupo, incluidos los grupos orgánicos o grupos con heteroátomos. Además, estos sustituyentes cambiarán durante la reacción, ya que un precatizador se convierte en el catalizador activo para la reacción. Además, se puede usar cualquier número de otros sustituyentes en las estructuras de anillos, incluyendo cualquiera de los sustituyentes descritos anteriormente con respecto a las fórmulas (I) y (II).

10

#### Suspensión de catalizador

El sistema catalizador puede incluir un catalizador o componente catalizador en una suspensión, que puede tener un compuesto catalizador inicial, y un componente catalizador en disolución añadido que se añade a la suspensión. La suspensión del componente catalizador inicial puede no tener catalizadores. En este caso, se pueden añadir dos o más catalizadores en disolución a la suspensión para hacer que cada uno quede soportado.

15

Se puede usar cualquier número de combinaciones de componentes catalizadores en las realizaciones. Por ejemplo, la suspensión del componente catalizador puede incluir un activador y un soporte, o un activador soportado. Además, la suspensión puede incluir un compuesto catalizador además del activador y el soporte. Como se indicó, el compuesto catalizador en la suspensión puede estar soportado.

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

25

La proporción molar de metal en el activador respecto del metal en el compuesto precatizador en la suspensión puede ser 1000:1 a 0,5:1, 300:1 a 1:1, o 150:1 a 1:1. La suspensión puede incluir un material de soporte que puede ser cualquier material portador particulado inerte conocido en la técnica, que incluye, pero sin limitación, sílice, sílice pirógena, alúmina, arcilla, talco u otros materiales de soporte como los descritos anteriormente. En una realización, la suspensión contiene sílice y un activador, tal como metil aluminoxano ("MAO"), metil aluminoxano modificado ("MMAO"), como se describe más adelante.

30

Se pueden usar uno o más diluyentes o portadores para facilitar la combinación de dos o más componentes del sistema catalizador en la suspensión o en la disolución de catalizador de ajuste. Por ejemplo, el compuesto catalizador de sitio único y el activador pueden combinarse juntos en presencia de tolueno u otra mezcla de hidrocarburos o hidrocarburos no reactivos para proporcionar la mezcla catalizadora. Además de tolueno, otros diluyentes adecuados pueden incluir,

35

entre otros, etilbenceno, xileno, pentano, hexano, heptano, octano, otros hidrocarburos, o cualquier combinación de los mismos. El soporte, ya sea seco o mezclado con tolueno, se puede añadir a la mezcla catalizadora, o la mezcla de catalizador/activador se puede añadir al soporte.

#### Soportes de catalizadores

5 Como se usa en la presente memoria, los términos "soporte" y "portador" se usan indistintamente y se refieren a cualquier material de soporte, incluido un material de soporte poroso, tal como talco, óxidos inorgánicos y cloruros inorgánicos. El o los compuestos catalizadores de sitio único de la suspensión se pueden soportar en el mismo soporte o en soportes separados junto con el activador, o el activador se puede usar en una forma no soportada, o se puede depositar en un soporte diferente de los compuestos catalizadores de sitio único, o cualquier combinación de los mismos. Esto se puede lograr mediante cualquier técnica comúnmente utilizada en la técnica. Existen otros diversos métodos en la técnica para soportar un compuesto catalizador de sitio único. Por ejemplo, el compuesto catalizador de sitio único puede contener un ligando unido a un polímero. Los compuestos catalizadores de sitio único de la suspensión se pueden secar por pulverización. El soporte usado con el compuesto catalizador de sitio único puede funcionalizarse.

15 El soporte puede ser o incluir uno o más óxidos inorgánicos, por ejemplo, de elementos del Grupo 2, 3, 4, 5, 13 o 14. El óxido inorgánico puede incluir, entre otros, sílice, alúmina, titania, circonia, boria, óxido de zinc, magnesia o cualquier combinación de los mismos. Las combinaciones ilustrativas de óxidos inorgánicos pueden incluir, pero sin limitación, alúmina-sílice, sílice-titania, alúmina-sílice-titania, alúmina-zirconia, alúmina-titania y similares. El soporte puede ser o incluir alúmina, sílice o una combinación de los mismos. En una realización descrita en la presente memoria, el soporte es sílice.

20 Los soportes de sílice adecuados disponibles comercialmente pueden incluir, entre otros, ES757, ES70 y ES70W disponibles de PQ Corporation. Los soportes de sílice-alúmina disponibles comercialmente adecuados pueden incluir, entre otros, SIRAL® 1, SIRAL® 5, SIRAL® 10, SIRAL® 20, SIRAL® 28M, SIRAL® 30 y SIRAL® 40, disponibles de SASOL®. En general, los soportes de catalizadores que comprenden geles de sílice con activadores, tales como metilaluminoxanos (MAO), se usan en los sistemas de ajuste descritos, ya que estos soportes pueden funcionar mejor para co-soportar catalizadores portados en disolución. También se pueden seleccionar soportes adecuados de los materiales Cab-o-sil® disponibles de Cabot Corporation y materiales de sílice disponibles de la división de Grace de W.R. Grace & Company.

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

#### Activadores de catalizadores

30 Como se usa en la presente memoria, el término "activador" puede referirse a cualquier compuesto o combinación de compuestos, soportados o no, que pueden activar un compuesto o componente catalizador de sitio único, tal como creando una especie catiónica del componente catalizador. Por ejemplo, esto puede incluir la abstracción de al menos un grupo saliente (el grupo "X" en los compuestos catalizadores de sitio único descritos en la presente memoria) del centro metálico del compuesto/componente catalizador de sitio único. El activador también puede denominarse "co-catalizador".

35 Por ejemplo, el activador puede incluir un ácido de Lewis o un activador iónico no coordinante o un activador ionizante, o cualquier otro compuesto que incluya bases de Lewis, alquilos de aluminio y/o co-catalizadores de tipo convencional. Además del metilaluminoxano ("MAO") y el metilaluminoxano modificado ("MMAO") mencionado anteriormente, los activadores ilustrativos pueden incluir, pero sin limitación, aluminoxano o aluminoxano modificado, y/o compuestos ionizantes, neutros o iónicos, como Dimetilnilinio tetrakis(pentafluorofenil)borato, Trifenilcarbenio tetrakis(pentafluorofenil)borato, Dimetilnilinio tetrakis(3,5-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>fenil)borato, Trifenilcarbenio tetrakis(3,5-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>fenil)borato, Dimetilnilinio tetrakis(perfluoronaftil)borato, Trifenilcarbenio tetrakis(perfluoronaftil)borato, Dimetilnilinio tetrakis(pentafluorofenil)aluminato, Trifenilcarbenio tetrakis(pentafluorofenil)aluminato, Dimetilnilinio tetrakis(perfluoronaftil)aluminato, Trifenilcarbenio tetrakis(perfluoronaftil)aluminato, un tris(perfluorofenil)boro, un tris(perfluoronaftil)boro, tris(perfluorofenil)aluminio, un tris(perfluoronaftil)aluminio o cualquier combinación de los mismos.

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

45 Los aluminoxanos pueden describirse como compuestos de aluminio oligoméricos que tienen subunidades -Al(R)-O-, donde R es un grupo alquilo. Los ejemplos de aluminoxanos incluyen, entre otros, metilaluminoxano ("MAO"), metilaluminoxano modificado ("MMAO"), etilaluminoxano, isobutilaluminoxano o una combinación de los mismos. Los aluminoxanos se pueden producir por hidrólisis del compuesto de trialquilaluminio respectivo. El MMAO puede

producirse por hidrólisis de trimetilaluminio y un trialkilaluminio superior, como triisobutilaluminio. Los MMAO son generalmente más solubles en disolventes alifáticos y más estables durante el almacenamiento. Hay una variedad de métodos para preparar aluminóxano y aluminóxanos modificados.

5 En una o más realizaciones, se puede usar un MAO visualmente claro. Por ejemplo, un aluminóxano turbio o gelificado puede filtrarse para producir un aluminóxano claro, o el aluminóxano claro puede decantarse desde una disolución de aluminóxano turbio. En otra realización, se puede usar un aluminóxano turbio y/o gelificado. Otro aluminóxano puede incluir un metil aluminóxano modificado ("MMAO") tipo 3A (disponible comercialmente de Akzo Chemicals, Inc. bajo el nombre comercial de metilaluminóxano modificado tipo 3A, discutido y descrito en la patente de EE.UU. No. 5,041,584). Una fuente adecuada de MAO puede ser una disolución que tiene aproximadamente un 1 %p a 10 aproximadamente un 50 %p de MAO, por ejemplo. Las disoluciones de MAO disponibles comercialmente pueden incluir las disoluciones de MAO de un 10 %p y 30 %p disponibles de Albemarle Corporation, de Baton Rouge, La.

15 Como se indicó anteriormente, puede usarse uno o más compuestos de organoaluminio, tales como uno o más compuestos de alquilaluminio, junto con los aluminóxanos. Por ejemplo, las especies de alquilaluminio que pueden usarse son etóxido de dietilaluminio, cloruro de dietilaluminio y/o hidruro de diisobutilaluminio. Los ejemplos de compuestos de trialkilaluminio incluyen, pero sin limitación, trimetilaluminio, trietilaluminio ("TEAL"), triisobutilaluminio ("TiBAI"), tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio, tripropilaluminio, tributilaluminio y similares.

#### Disoluciones de componentes catalizadores

20 La disolución del componente catalizador puede incluir solo un compuesto catalizador, o puede incluir un activador además del compuesto catalizador. La disolución de catalizador utilizada en el proceso de ajuste se puede preparar disolviendo el compuesto catalizador y los activadores opcionales en un disolvente líquido. El disolvente líquido puede ser un alcano, como un alcano C<sub>5</sub> a C<sub>30</sub> o un alcano C<sub>5</sub> a C<sub>10</sub>. También se pueden usar alcanos cíclicos tales como ciclohexano y compuestos aromáticos tales como tolueno. Además, se puede usar aceite mineral como disolvente. La disolución empleada debe ser líquida en las condiciones de polimerización, y relativamente inerte. En una realización, el líquido utilizado en la disolución de compuesto catalizador es diferente del diluyente usado en la suspensión de 25 componente catalizador. En otra realización, el líquido utilizado en la disolución de compuesto catalizador es el mismo que el diluyente usado en la disolución de componente catalizador.

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

35 La disolución del componente catalizador puede comprender cualquiera de los compuestos catalizadores solubles descritos en la sección del catalizador de la presente memoria. A medida que el catalizador se disuelve en la disolución, es deseable una mayor solubilidad. En consecuencia, el compuesto catalizador en la disolución del componente catalizador a menudo puede incluir un metaloceno, que puede tener una solubilidad más alta que otros catalizadores.

40 En el proceso de polimerización, descrito a continuación, cualquiera de las disoluciones que contienen componentes catalizadores descritos anteriormente se puede combinar con cualquiera de la(s) suspensión/suspensiones que contiene(n) componentes catalizadores descritos anteriormente. Además, se puede utilizar más de una disolución de componentes catalizadores.

#### Aditivos de continuidad/agentes de control estático

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

50 Se pueden emplear agentes de control tales como estearato de aluminio. El agente de control estático utilizado puede seleccionarse por su capacidad de recibir la carga estática en el lecho fluidizado sin afectar negativamente a la productividad. Otros agentes de control estático adecuados también pueden incluir diestearato de aluminio, amins etoxiladas y composiciones antiestáticas tales como las proporcionadas por Innospec Inc. bajo el nombre comercial OCTASTAT. Por ejemplo, OCTASTAT 2000 es una mezcla de un copolímero de polisulfona, una poliamina polimérica 55 y ácido sulfónico liposoluble.

Cualquiera de los agentes de control mencionados anteriormente, así como los descritos en, por ejemplo, el documento WO 01/44322, listados bajo el encabezado Sal de Metal Carboxilato, incluidos los productos químicos y

las composiciones enumeradas como agentes antiestáticos, pueden emplearse solos o en combinación como agente de control. Por ejemplo, la sal metálica de carboxilato se puede combinar con un agente de control que contiene amina (por ejemplo, una sal metálica de carboxilato con cualquier miembro que pertenezca a la familia de productos KEMAMINE® (disponible de Crompton Corporation) o ATMER® (disponible de ICI Americas Inc.).

- 5 Otros aditivos de continuidad útiles incluyen los aditivos de etilenimina útiles en las realizaciones descritas en la presente memoria que pueden incluir polietileniminas que tienen la siguiente fórmula general:



10 en la que n puede ser de aproximadamente 10 a aproximadamente 10.000. Las polietileniminas pueden ser lineales, ramificadas o hiperramificadas (por ejemplo, formando estructuras poliméricas dendríticas o arborescentes). Pueden ser un homopolímero o un copolímero de etilenimina o mezclas de los mismos (en adelante denominados polietilenimina(s)). Aunque los polímeros lineales representados por la fórmula química  $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH})_n-$  pueden usarse como polietilenimina, también pueden usarse materiales que tienen ramas primarias, secundarias y terciarias. La polietilenimina comercial puede ser un compuesto que tiene ramificaciones del polímero de etilenimina. Las polietileniminas adecuadas están disponibles comercialmente de BASF Corporation con el nombre comercial Lupasol. 15 Estos compuestos pueden prepararse como una amplia gama de pesos moleculares y actividades de productos. Los ejemplos de polietileniminas comerciales vendidas por BASF adecuadas para su uso en la presente invención incluyen, pero sin limitación, Lupasol FG y Lupasol WF. Otro aditivo de continuidad útil puede incluir una mezcla de diestearato de aluminio y un compuesto de tipo amina etoxilada, por ejemplo, IRGASTAT AS-990, disponible de Huntsman (anteriormente Ciba Specialty Chemicals). La mezcla de diestearato de aluminio y un compuesto de tipo amina etoxilada se puede suspender en aceite mineral, p.ej., Hydrobrite 380. Por ejemplo, la mezcla de diestearato de aluminio y un compuesto de tipo amina etoxilada se puede suspender en aceite mineral para tener una concentración de suspensión total de aproximadamente 5 %p a aproximadamente 50 %p o aproximadamente 10 %p a aproximadamente 40 %p, o aproximadamente 15 %p a aproximadamente 30 %p.

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

#### Reactor de polimerización en fase gaseosa

30 La Fig. 1 es un esquema de un sistema reactor en fase gaseosa 100, que muestra la adición de al menos dos catalizadores, al menos uno de los cuales se añade como catalizador de ajuste. La suspensión de componente catalizador, preferiblemente una suspensión en aceite mineral que incluye al menos un soporte y al menos un activador, al menos un activador soportado, y compuestos catalizadores opcionales pueden colocarse en un recipiente o tanque de catalizador (tanque de cat.) 102. En una realización, el tanque de cat. 102 es un tanque de retención agitado diseñado para mantener homogénea la concentración de sólidos. Una disolución de componente catalizador, preparada mezclando un disolvente y al menos un compuesto catalizador y/o activador, se coloca en otro recipiente, que puede denominarse tanque de ajuste 104. La suspensión de componente catalizador se puede combinar en línea con la disolución de componente catalizador para formar una composición catalizadora final. Se puede añadir un agente de nucleación 106, tal como sílice, alúmina, sílice pirógena o cualquier otra materia particulada a la suspensión y/o la disolución en línea o en los recipientes 102 o 104. De manera similar, se pueden añadir activadores o compuestos catalizadores adicionales en línea. Por ejemplo, se puede introducir una segunda suspensión de catalizador que incluye un catalizador diferente desde un segundo tanque de cat. Las dos suspensiones de catalizadores pueden usarse como sistema catalizador con o sin la adición de un catalizador en disolución desde el tanque de ajuste.

45 La suspensión y disolución de componentes catalizadores se pueden mezclar en línea. Por ejemplo, la disolución y suspensión se pueden mezclar utilizando un mezclador estático 108 o un recipiente con agitación (no mostrado). La mezcla de la suspensión de componente catalizador y la disolución de componente catalizador debería ser lo suficientemente larga como para permitir que el compuesto catalizador en la disolución de componente catalizador se disperse en la suspensión de componente catalizador de manera que el componente catalizador, originalmente en la disolución, migre hacia el activador soportado originalmente presente en la suspensión. La combinación forma una dispersión uniforme de compuestos catalizadores en el activador soportado, por lo que se forma la composición catalizadora. El periodo de tiempo que la suspensión y la disolución se ponen en contacto es típicamente de hasta aproximadamente 120 minutos, tal como de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 60 minutos, de aproximadamente 5 a aproximadamente 40 minutos, o de aproximadamente 10 a aproximadamente 30 minutos.

55 Al combinar los catalizadores, el activador y el soporte opcional o co-catalizadores adicionales, en los disolventes de hidrocarburo inmediatamente antes de un reactor de polimerización, es deseable que la combinación produzca un nuevo catalizador de polimerización en menos de 1 h, menos de 30 min, o menos de 15 minutos. Los tiempos más cortos son más efectivos, ya que el nuevo catalizador está listo antes de introducirlo en el reactor, lo que proporciona la posibilidad de caudales más rápidos.

En otra realización, un alquil aluminio, un alquil aluminio etoxilado, un aluminoxano, un agente antiestático o un activador de borato, tal como un alquil C<sub>1</sub> a C<sub>15</sub> aluminio (por ejemplo, tri-isobutil aluminio, trimetil aluminio o similares), un alquil C<sub>1</sub> a C<sub>15</sub> aluminio etoxilado o metil aluminoxano, etil aluminoxano, isobutilaluminoxano, aluminoxano modificado o similares, se añaden a la mezcla de la suspensión y la disolución en línea. Los alquilos, agentes antiestáticos, activadores de borato y/o aluminoxanos pueden añadirse desde un recipiente de alquilo 110 directamente a la combinación de la disolución y la suspensión, o pueden añadirse a través de una corriente portadora de alcanos adicional (tal como isopentano, hexano, heptano y/u octano), por ejemplo, desde un recipiente de hidrocarburos 112. Los alquilos adicionales, agentes antiestáticos, activadores de borato y/o aluminoxanos pueden estar presentes en hasta aproximadamente 500 ppm, aproximadamente 1 a aproximadamente 300 ppm, 10 a aproximadamente 300 ppm, o aproximadamente 10 a aproximadamente 100 ppm. Las corrientes portadoras que pueden usarse incluyen isopentano y/o hexano, entre otros. El portador se puede añadir a la mezcla de la suspensión y la disolución, típicamente a una velocidad de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 60 lb/h (27 kg/h) o más, dependiendo del tamaño del reactor. Asimismo, un gas portador 114, tal como nitrógeno, argón, etano, propano y similares, se puede añadir en línea a la mezcla de la suspensión y la disolución. Normalmente, el gas portador se puede añadir a una velocidad de aproximadamente 1 a aproximadamente 100 lb/h (0,4 a 45 kg/h), o de 5 a 23 kg/h (aproximadamente 1 a aproximadamente 50 lb/h), o de aproximadamente 1 a aproximadamente 25 lb/h (0,4 a 11 kg/h).

En otra realización, se introduce una corriente portadora líquida en la combinación de la disolución y suspensión que se mueve hacia abajo. La mezcla de la disolución, la suspensión y la corriente portadora líquida puede pasar a través de un mezclador o una longitud de tubo para mezclarla antes de ponerla en contacto con una corriente portadora gaseosa.

De manera similar, un comonomero 116, tal como hexeno, otra alfa-olefina o diolefina, se puede añadir en línea a la mezcla de la suspensión y disolución. La mezcla de suspensión/disolución se hace pasar después a través de un tubo de inyección 118 a un reactor 120. Para ayudar a la formación adecuada de partículas en el reactor 120, se puede añadir un agente de nucleación 122, como sílice pirógena, directamente al reactor 120. En algunas realizaciones, el tubo de inyección puede formar un aerosol la mezcla de suspensión/disolución. Se puede usar cualquier número de tamaños y configuraciones de tubos adecuados para formar un aerosol y/o inyectar la mezcla de suspensión/disolución. En una realización, se introduce una corriente de gas 124, tal como gas de ciclo o gas de reciclo 126, monómero, nitrógeno u otros materiales en un tubo de soporte 128 que rodea el tubo de inyección 118.

Cuando se usa un catalizador de metalloceno u otro catalizador similar en el reactor de fase gaseosa, se puede añadir oxígeno o fluorobenceno al reactor 120 directamente o a la corriente de gas 124 para controlar la velocidad de polimerización. Por lo tanto, cuando se usa un catalizador de metalloceno (que es sensible al oxígeno o al fluorobenceno) en combinación con otro catalizador (que no es sensible al oxígeno) en un reactor en fase gaseosa, se puede usar oxígeno para modificar la velocidad de polimerización del metalloceno respecto de la velocidad de polimerización del otro catalizador. Un ejemplo de tal combinación de catalizadores es el dicloruro de bis(n-propil ciclopentadienil)circonio y [(2,4,6-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>NHfBn<sub>2</sub>, donde Me es metilo, o dicloruro de bis(indenil)circonio y [(2,4,6-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>NHfBn<sub>2</sub>, donde Me es metilo. Por ejemplo, si la concentración de oxígeno en la alimentación de nitrógeno se altera desde 0,1 ppm hasta 0,5 ppm, se producirá significativamente menos polímero a partir del bisindenil ZrCl<sub>2</sub>, y la cantidad relativa de polímero producido a partir del [(2,4,6-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>NHfBn<sub>2</sub> se incrementa. En una realización, la temperatura de contacto de la suspensión y la disolución está en el intervalo de 0°C a aproximadamente 80°C, de aproximadamente 0°C a aproximadamente 60°C, de aproximadamente 10°C a aproximadamente 50°C y de aproximadamente 20°C a aproximadamente 40°C.

El ejemplo anterior no es limitante, ya que se pueden incluir disoluciones y suspensiones adicionales. Por ejemplo, una suspensión puede combinarse con dos o más disoluciones que tienen los mismos o diferentes compuestos catalizadores y/o activadores. Del mismo modo, la disolución puede combinarse con dos o más suspensiones, cada una de las cuales tiene los mismos o diferentes soportes, y los mismos o diferentes compuestos catalizadores y/o activadores. De manera similar, dos o más suspensiones pueden combinarse con dos o más disoluciones, preferiblemente en línea, donde las suspensiones comprenden cada una los mismos o diferentes soportes y pueden comprender los mismos o diferentes compuestos catalizadores y/o activadores, y las disoluciones comprenden los mismos o diferentes compuestos catalizadores y/o activadores. Por ejemplo, la suspensión puede contener un activador soportado y dos compuestos catalizadores diferentes, y dos disoluciones, que contienen cada una uno de los catalizadores de la suspensión, se combinan independientemente, en línea, con la suspensión.

#### Uso de la composición catalizadora para controlar las propiedades del producto

Las propiedades del producto de polímero pueden controlarse ajustando el tiempo, la temperatura, las concentraciones y la secuencia de la mezcla de la disolución, la suspensión y cualquier material adicional opcional (agentes de nucleación, compuestos catalizadores, activadores, etc.) descritos anteriormente. La MWD, la distribución de la composición, el índice de fusión, la cantidad relativa de polímero producido por cada catalizador y otras propiedades del polímero producido también se pueden cambiar manipulando los parámetros del proceso. Se puede ajustar cualquier número de parámetros del proceso, incluida la manipulación de la concentración de hidrógeno en el sistema de polimerización, el cambio de la cantidad del primer catalizador en el sistema de polimerización, el cambio de la cantidad del segundo catalizador en el sistema de polimerización. Otros parámetros del proceso que pueden ajustarse incluyen cambiar la proporción relativa del catalizador en el proceso de polimerización (y opcionalmente ajustar sus

velocidades de alimentación individuales para mantener una velocidad de producción de resina estacionaria o constante). Las concentraciones de reactivos en el reactor 120 pueden ajustarse cambiando la cantidad de líquido o gas que se retira o se purga del proceso, cambiando la cantidad y/o composición de un líquido recuperado y/o gas recuperado devuelto al proceso de polimerización, en donde el líquido recuperado o el gas recuperado pueden recuperarse del polímero descargado del proceso de polimerización. Otros parámetros de concentración que pueden ajustarse incluyen cambiar la temperatura de polimerización, cambiar la presión parcial de etileno en el proceso de polimerización, cambiar la proporción de etileno respecto del comonomero en el proceso de polimerización, cambiar la proporción del activador respecto del metal de transición en la secuencia de activación. Los parámetros dependientes del tiempo pueden ajustarse, como cambiar las velocidades de alimentación relativas de la suspensión o disolución, cambiar el tiempo de mezcla, la temperatura y/o el grado de mezcla de la suspensión y la disolución en línea, añadir diferentes tipos de compuestos activadores al proceso de polimerización, y añadir oxígeno o fluorobenceno u otro veneno catalítico al proceso de polimerización. Cualquier combinación de estos ajustes puede usarse para controlar las propiedades del producto polimérico final.

En una realización, la distribución de la composición del producto polimérico se mide a intervalos regulares y uno de los parámetros de proceso anteriores, como la temperatura, la velocidad de alimentación del compuesto catalizador, la proporción de los dos o más catalizadores entre sí, la proporción de comonomero respecto del monómero, la presión parcial del monómero, y/o la concentración de hidrógeno, se altera para llevar la composición al nivel deseado, si es necesario. La distribución de la composición puede realizarse mediante fraccionamiento por elución mediante aumento de la temperatura (TREF), o técnicas similares a TREF que miden la composición en función de la temperatura de elución.

En una realización, se mide una propiedad del producto polimérico en línea y en respuesta se altera la proporción de los catalizadores que se combinan. En una realización, la proporción molar del compuesto catalizador en la suspensión del componente catalizador respecto del compuesto catalizador en la disolución del componente catalizador, después de que la suspensión y la disolución se hayan mezclado para formar la composición catalizadora final, es 500:1 a 1:500, o 100:1 a 1:100, o 50:1 a 1:50, o 10:1 a 1:10, o 5:1 a 1:5. En otra realización, la proporción molar de un compuesto catalizador del Grupo 15 en la suspensión respecto de un compuesto catalizador de ligando de metaloceno en la disolución, después de que la suspensión y la disolución se hayan mezclado para formar la composición catalizadora, es 500:1, 100:1, 50:1, 10:1, 5:1, 1:5, 1:10, 1:100 o 1:500. La propiedad del producto medida puede incluir el índice de flujo del producto polimérico, índice de fusión, densidad, MWD, contenido de comonomero, distribución de la composición y las combinaciones de los mismos. En otra realización, cuando se altera la proporción de los compuestos catalizadores, se altera la velocidad de introducción de la composición catalizadora al reactor, u otros parámetros del proceso, para mantener una velocidad de producción deseada.

Sin desear limitarse por ninguna teoría, se cree que los procesos descritos en la presente memoria inmovilizan el compuesto catalizador de la disolución en y sobre un soporte, preferiblemente un activador soportado. Las técnicas de inmovilización en línea descritas en la presente memoria dan como resultado preferiblemente un sistema catalizador soportado que, cuando se introduce en el reactor, proporciona propiedades de polímero adecuadas, con una morfología apropiada de partículas, densidad aparente o actividades catalíticas más altas, y sin la necesidad de equipamiento adicional para introducir la disolución de compuesto catalizador en un reactor, particularmente un reactor en fase gaseosa o en fase de suspensión.

#### Proceso de polimerización

El sistema catalizador puede usarse para polimerizar una o más olefinas para proporcionar uno o más productos poliméricos a partir de las mismas. Se puede usar cualquier proceso de polimerización adecuado, que incluye, pero sin limitación, los procesos de polimerización a alta presión, disolución, suspensión y/o en fase gaseosa. En las realizaciones que usan otras técnicas además de la polimerización en fase gaseosa, pueden usarse modificaciones en un sistema de adición de catalizador que son similares a las discutidas con respecto a la Fig. 1. Por ejemplo, se puede usar un sistema de ajuste para alimentar el catalizador en un reactor de suspensión en bucle para la producción de un copolímero de polietileno.

Los términos "polietileno" y "copolímero de polietileno" se refieren a un polímero que tiene al menos un 50 %p de unidades derivadas de etileno. En diversas realizaciones, el polietileno puede tener al menos un 70 %p de unidades derivadas de etileno, al menos un 80 %p de unidades derivadas de etileno, al menos un 90 %p de unidades derivadas de etileno, al menos un 95 %p de unidades derivadas de etileno, o un 100 %p de unidades derivadas de etileno. El polietileno puede ser, por lo tanto, un homopolímero o un copolímero, lo que incluye un terpolímero, que tiene una o más unidades monoméricas. Como se describe en la presente memoria, un polietileno puede incluir, por ejemplo, al menos una o más olefinas o comonomeros. Los comonomeros adecuados pueden contener de 3 a 16 átomos de carbono, de 3 a 12 átomos de carbono, de 4 a 10 átomos de carbono y de 4 a 8 átomos de carbono. Los ejemplos de comonomeros incluyen, entre otros, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 4-metilpent-1-eno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-hexadeceno y similares. Además, se pueden añadir pequeñas cantidades de monómeros de dieno, tales como 1,7-octadieno, a la polimerización para ajustar las propiedades del polímero.

Con referencia de nuevo a la Fig. 1, el reactor de lecho fluidizado 120 puede incluir una zona de reacción 130 y una zona de reducción de velocidad 132. La zona de reacción 130 puede incluir un lecho 134 que incluye las partículas de

polímero en crecimiento, las partículas de polímero formadas y una pequeña cantidad de partículas de catalizador fluidificadas por el flujo continuo del monómero gaseoso y el diluyente para retirar el calor de polimerización a través de la zona de reacción. Opcionalmente, algunos de los gases recirculados 124 se pueden enfriar y comprimir para formar líquidos que aumentan la capacidad de eliminación de calor de la corriente de gas circulante cuando se readmiten en la zona de reacción. Un caudal adecuado de gas puede determinarse fácilmente mediante experimentación. La reposición del monómero gaseoso en la corriente de gas circulante puede ser a una velocidad igual a la velocidad a la que el producto de polímero particulado y el monómero asociado con el mismo se extraen del reactor, y la composición del gas que pasa a través del reactor se puede ajustar para mantener una composición gaseosa esencialmente en estado estacionario dentro de la zona de reacción. El gas que sale de la zona de reacción 130 se puede hacer pasar a la zona de reducción de velocidad 132 donde se retiran las partículas arrastradas, por ejemplo, disminuyendo la velocidad y devolviéndolas a la zona de reacción 130. Si se desea, las partículas arrastradas más finas y el polvo se pueden retirar en un sistema de separación 136, como un ciclón y/o filtro de finos. El gas 124 se puede hacer pasar a través de un intercambiador de calor 138 donde se puede retirar al menos una parte del calor de polimerización. El gas puede entonces comprimirse en un compresor 140 y regresar a la zona de reacción 130.

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

El gas hidrógeno puede usarse en la polimerización de olefinas para controlar las propiedades finales de la poliolefina. Usando ciertos sistemas catalizadores, el aumento de las concentraciones (presiones parciales) de hidrógeno puede aumentar el índice de flujo (FI) del copolímero de polietileno generado. El índice de flujo puede estar influenciado por la concentración de hidrógeno. La cantidad de hidrógeno en la polimerización se puede expresar como una proporción molar con respecto al monómero polimerizable total, por ejemplo, etileno, o una mezcla de etileno y hexeno o propileno.

La cantidad de hidrógeno utilizada en el proceso de polimerización puede ser una cantidad necesaria para lograr el índice de flujo deseado de la resina de poliolefina final. Por ejemplo, la proporción molar de hidrógeno respecto del monómero total ( $H_2$ :monómero) puede ser mayor de aproximadamente 0,0001, mayor de aproximadamente 0,0005 o mayor de aproximadamente 0,001. Además, la proporción molar de hidrógeno respecto del monómero total ( $H_2$ :monómero) puede ser menor de aproximadamente 10, menor de aproximadamente 5, menor de aproximadamente 3 y menor de aproximadamente 0,10. Un intervalo deseable para la proporción molar de hidrógeno respecto del monómero puede incluir cualquier combinación de cualquier límite superior de proporción molar con cualquier límite inferior de proporción molar descritos en la presente memoria. Expresado de otra manera, la cantidad de hidrógeno en el reactor en cualquier momento puede oscilar hasta aproximadamente 5.000 ppm, hasta aproximadamente 4.000 ppm en otra realización, hasta aproximadamente 3.000 ppm, o entre aproximadamente 50 ppm y 5.000 ppm, o entre aproximadamente 50 ppm y 2.000 ppm en otra realización. La cantidad de hidrógeno en el reactor puede oscilar desde un mínimo de aproximadamente 1 ppm, aproximadamente 50 ppm o aproximadamente 100 ppm hasta un máximo de aproximadamente 400 ppm, aproximadamente 800 ppm, aproximadamente 1.000 ppm, aproximadamente 1.500 ppm o aproximadamente 2.000 ppm. Además, la proporción de hidrógeno respecto del monómero total ( $H_2$ :monómero) puede ser aproximadamente 0,00001:1 a aproximadamente 2:1, aproximadamente 0,005:1 a aproximadamente 1,5:1, o aproximadamente 0,0001:1 a aproximadamente 1:1. La o las presiones del reactor en un proceso en fase gaseosa (ya sea en una sola etapa o en dos o más etapas) pueden variar de 690 kPa (100 psig) a 3.448 kPa (500 psig), en el intervalo de 1.379 kPa (200 psig) a 2.759 kPa (400 psig), o en el intervalo de 1.724 kPa (250 psig) a 2.414 kPa (350 psig).

El reactor en fase gaseosa puede ser capaz de producir desde aproximadamente 10 kg de polímero por hora (25 lbs/h) hasta aproximadamente 90.900 kg/h (200.000 lb/h), o más, y más de aproximadamente 455 kg/h (1.000 lb/h), más de aproximadamente 4.540 kg/h (10.000 lb/h), más de aproximadamente 11.300 kg/h (25.000 lb/h), más de aproximadamente 15.900 kg/h (35.000 lb/h), y más de aproximadamente 22.700 kg/h (50.000 lbs/hr), y de aproximadamente 29.000 kg/hr (65.000 lbs/hr) a aproximadamente 45.500 kg/hr (100.000 lbs/hr).

Como se señaló, también se puede usar en las realizaciones un proceso de polimerización en suspensión. Un proceso de polimerización en suspensión generalmente usa presiones en el intervalo de aproximadamente 101 kPa (1 atmósfera) a aproximadamente 5.070 kPa (50 atmósferas) o más, y temperaturas en el intervalo de aproximadamente 0°C a aproximadamente 120°C, y más particularmente de aproximadamente 30°C a aproximadamente 100°C. En una polimerización en suspensión, se puede formar una suspensión de polímero sólido particulado en un medio diluyente líquido de polimerización al que se puede añadir etileno, comonómeros e hidrógeno junto con el catalizador. La suspensión que incluye el diluyente se puede retirar de manera intermitente o continua del reactor donde los componentes volátiles se separan del polímero y se reciclan, opcionalmente después de una destilación, en el reactor. El diluyente líquido empleado en el medio de polimerización puede ser un alcano que tiene de 3 a 7 átomos de carbono, tal como, por ejemplo, un alcano ramificado. El medio empleado debe ser líquido en las condiciones de polimerización,

y relativamente inerte. Cuando se usa un medio de propano, el proceso debe funcionar por encima de la temperatura y presión críticas del diluyente de reacción. En una realización, se puede emplear un medio de hexano, isopentano o isobutano. La suspensión puede circular en un sistema de bucle continuo.

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

10 La densidad se puede determinar de acuerdo con la norma ASTM D-792. La densidad se expresa en gramos por centímetro cúbico ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ), a menos que se indique lo contrario. El polietileno puede tener una densidad que oscila desde un mínimo de aproximadamente 0,89  $\text{g}/\text{cm}^3$ , aproximadamente 0,90  $\text{g}/\text{cm}^3$ , o aproximadamente 0,91  $\text{g}/\text{cm}^3$  hasta un máximo de aproximadamente 0,95  $\text{g}/\text{cm}^3$ , aproximadamente 0,96  $\text{g}/\text{cm}^3$ , o aproximadamente 0,97  $\text{g}/\text{cm}^3$ . El polietileno puede tener una densidad aparente, medida de acuerdo con el método B de la norma ASTM D1895, de aproximadamente 0,25  $\text{g}/\text{cm}^3$  a aproximadamente 0,5  $\text{g}/\text{cm}^3$ . Por ejemplo, la densidad aparente del polietileno puede variar desde un mínimo de aproximadamente 0,30  $\text{g}/\text{cm}^3$ , aproximadamente 0,32  $\text{g}/\text{cm}^3$ , o aproximadamente 0,33  $\text{g}/\text{cm}^3$  hasta un máximo de aproximadamente 0,40  $\text{g}/\text{cm}^3$ , aproximadamente 0,44  $\text{g}/\text{cm}^3$ , o aproximadamente 0,48  $\text{g}/\text{cm}^3$ .

15 El polietileno puede ser adecuado para artículos tales como películas, fibras, telas no tejidas y/o tejidas, artículos extrudidos y/o artículos moldeados. Los ejemplos de películas incluyen películas sopladas o fundidas formadas por coextrusión o por laminación útiles como película retráctil, película adhesiva, película estirable, películas de sellado, películas orientadas, envoltorios para refrigerios, bolsas de alta resistencia, bolsas de supermercado, envoltorios de alimentos horneados y congelados, envoltorios médicos, revestimientos industriales, membranas, etc. en aplicaciones con y sin contacto con alimentos, películas y láminas agrícolas. Los ejemplos de fibras incluyen hilado por fusión, hilado en disolución y operaciones de fibra soplada por fusión para su uso en forma tejida o no tejida para producir  
20 filtros, telas de pañales, productos de higiene, prendas médicas, geotextiles, etc. Los ejemplos de artículos extrudidos incluyen tubos, tubos médicos, revestimientos de cables y alambres, tuberías, geomembranas y revestimientos de estanques. Los ejemplos de artículos moldeados incluyen construcciones de una o varias capas en forma de botellas, tanques, artículos huecos grandes, envases rígidos de alimentos y juguetes, etc.

### Ejemplos

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

35 Como se describe en la presente memoria, el comonomero, como una alfa-olefina  $\text{C}_4\text{-C}_8$ , se añade a una reacción, junto con el monómero de etileno, para crear una ramificación de cadena corta (SCB) en los copolímeros de polietileno. Sin pretender limitarse por la teoría, el SCB puede hacer que una cadena larga de PE se libere de un cristalito y se incorpore en parte a otros cristalitos. En consecuencia, los polímeros que tienen SCB en las cadenas más largas pueden exhibir una mayor dureza.

Por el contrario, las ramificaciones de cadena larga (LCB) son puntos en los que dos cadenas de polímero pueden separarse de las cadenas de polímero individuales. La LCB puede mejorar la dureza, pero hace que el polímero sea más vulnerable a la orientación, lo que provoca una menor resistencia al desgarro en la dirección de extrusión.

40 La inclusión de cadenas más cortas baja la temperatura de fusión del polímero, y puede potenciar la procesabilidad. Sin embargo, SCB en cadenas más cortas puede forzar a estas cadenas a salir de los cristalitos y entrar en regiones amorfas, lo que reduce la tenacidad del producto polimérico resultante.

45 Se puede añadir hidrógeno a las reacciones de polimerización para controlar el peso molecular. El hidrógeno actúa como agente de terminación de la cadena, reemplazando esencialmente una molécula de monómero o comonomero en la reacción. Esto detiene la formación de una cadena polimérica actual y permite que comience una nueva cadena polimérica.

Incorporación de comonomero al sistema catalizador frente a un control de MWD, resultados de un reactor en fase gaseosa de 15,24 cm

50 Los catalizadores A-J mostrados en la Tabla 1 se prepararon como se ha discutido anteriormente. Todos los catalizadores preparados se seleccionaron en un reactor de lecho fluidizado equipado con dispositivos para el control de la temperatura, la alimentación de catalizador o equipo de inyección, analizador de cromatografía de gases (GC) para monitorear y controlar las alimentaciones de gas de monómero y comonomero y equipos para el muestreo y la recolección de polímeros. El reactor constaba de una sección de lecho de 6 pulgadas (15,24 cm) de diámetro que aumentaba hasta 10 pulgadas (25,4 cm) en la parte superior del reactor. El gas entra a través de una placa distribuidora perforada que permite la fluidización del contenido del lecho, y la muestra de polímero se descarga en la parte superior del reactor. El comonomero en las polimerizaciones de ejemplo de la presente memoria es 1-hexeno. Los parámetros de polimerización se resumen en la Tabla 1 a continuación y se representan en las Figs. 2 y 3.

El lecho de reacción de las partículas de polímero en crecimiento se mantuvo en un estado fluidizado haciendo fluir continuamente la alimentación de reposición y reciclando el gas a través de la zona de reacción a una velocidad de gas superficial de 1-2 pies/s (0,3 a 0,6 m/s). El reactor se hizo funcionar a una temperatura de 175 °F (79°C) y una presión total de 300 psig (2274 kPa) incluyendo un 35 %p de etileno.

5 Tabla 1: Experimentos de polimerización en un reactor en fase gaseosa de 15,24 cm de diámetro

	Metaloceno	Proporción de alimentación C <sub>6</sub> /C <sub>2</sub> (g/g)	[H <sub>2</sub> ]/C <sub>2</sub> (ppm/%mol)	C <sub>6</sub> /C <sub>2</sub> (mol/mol)	Densidad (g/mL)	MI = I <sub>2</sub> (g/10 min)	MIR (I <sub>21</sub> /I <sub>2</sub> )
A	(CpMe <sub>5</sub> )(1-MeInd) ZrCl <sub>2</sub>	0,096	0,4	0,038	0,928	1,84	18,5
B	(1-EtInd) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	0,115	0,7	0,036	0,923	2,58	17,2
C	(Me <sub>4</sub> Cp) <sub>1</sub> -MeIndZrCl <sub>2</sub>	0,104	0,7	0,036	0,922	1,05	20,5
D	(1-MeInd) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	0,132	1,2	0,044	0,92	1,62	18,3
E	(Me <sub>4</sub> Cp)(1,3-Me <sub>2</sub> Ind)ZrCl <sub>2</sub>	0,151	1,7	0,07	0,921	1,19	20,1
F	(1-Bu, 3-MeCp)ZrCl <sub>2</sub>	0,086	3,3	0,019	0,917	1,1	17,4
G	(Me <sub>4</sub> PrCp)MeCpZrCl <sub>2</sub>	0,094	3,4	0,031	0,918	1,1	18,5
H	(Me <sub>4</sub> Cp)PrCpZrCl <sub>2</sub>	0,083	3,0	0,022	0,919	0,95	18,6
I	(PrCp) <sub>2</sub> HfF <sub>2</sub>	0,078	4,8	0,009	0,917	0,79	21,8
J	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Si(CpMe <sub>4</sub> )CpZrCl <sub>2</sub>	0,083	23,4	0,011	0,92	0,66	90,3

La Fig. 2 es un gráfico 200 de varios polímeros que se prepararon para probar las capacidades relativas de varios catalizadores de metaloceno para preparar una resina que tiene un índice de fusión (MI) de aproximadamente 1 y una densidad (D) de aproximadamente 0,92. Las polimerizaciones se realizaron en el reactor en fase gaseosa continuo (LGPR) descrito anteriormente. El eje izquierdo 202 representa las proporciones de fase gaseosa de hidrógeno respecto del monómero de etileno (H<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>) utilizadas para lograr las propiedades objetivo, en unidades de partes por millón (mol) de H<sub>2</sub> por %mol de C<sub>2</sub> (ppm/%mol). El eje derecho 204 representa la proporción de comonómero respecto de etileno (C<sub>6</sub>/C<sub>2</sub>) usada para lograr las propiedades objetivo, en unidades de mol por mol.

La comparación de los niveles de C<sub>6</sub>/C<sub>2</sub> utilizados para alcanzar los objetivos de las propiedades indica las capacidades relativas de los catalizadores de incorporar el comonómero. Por ejemplo, la comparación del nivel de C<sub>6</sub>/C<sub>2</sub> 206 para (1-EtInd)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> (B) respecto del nivel de C<sub>6</sub>/C<sub>2</sub> 208 para (PrCp)<sub>2</sub>HfF<sub>2</sub> (I) da una proporción de aproximadamente 36/9, o aproximadamente cuatro. Esto indica que para una proporción de gases C<sub>6</sub>/C<sub>2</sub> concreta, un polímero preparado con (PrCp)<sub>2</sub>HfF<sub>2</sub> tendrá aproximadamente cuatro veces la ramificación de cadena corta (SCB) de un polímero preparado mediante el uso de (1-EtInd)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>. Estos datos son útiles para controlar las distribuciones de la composición de los polímeros producidos como mezclas in situ utilizando mezclas de catalizadores, por ejemplo, como catalizadores co-soportados en un único soporte. Los datos también son útiles para determinar qué catalizadores deberían combinarse para tener una distribución de composición que contenga componentes ricos en comonómero (baja densidad) y componentes pobres en comonómero (alta densidad).

Los efectos de las proporciones de gases en estado estacionario para H<sub>2</sub>/C<sub>2</sub> (ppm/mol) 202 se muestran mediante las barras. Los niveles de estas barras indican aproximadamente las capacidades relativas de peso molecular de los catalizadores. Por ejemplo, (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(CpMe<sub>4</sub>)CpZrCl<sub>2</sub> (J) requiere una proporción de H<sub>2</sub>/C<sub>2</sub> 210 de aproximadamente 23,4 ppm/mol para lograr un índice de fusión objetivo de aproximadamente uno, y (CpMe<sub>5</sub>)(1-MeInd)ZrCl<sub>2</sub> (A) requiere una proporción de H<sub>2</sub>/C<sub>2</sub> 212 de aproximadamente 0,4 ppm/mol para lograr el mismo índice de fusión objetivo. Estos resultados indican que (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(CpMe<sub>4</sub>)CpZrCl<sub>2</sub> (J) produce un polímero de Mw más alto que (CpMe<sub>5</sub>)(1-MeInd)ZrCl<sub>2</sub> (A) con la misma proporción de H<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>. En este ejemplo, los datos son aproximados, ya que el cambio en Mw no se mide en función de H<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>.

La Fig. 3 es un gráfico 300 de la serie de polímeros de la Fig. 2, que muestra la proporción de índices de fusión (MIR) de la serie de polímeros producidos mediante diferentes catalizadores de metaloceno (MCN). Como se usan en la presente memoria, los términos proporción de índices de fusión (MIR), proporción de flujo de fusión (MFR) e "I<sub>21</sub>/I<sub>2</sub>" se refieren indistintamente a la proporción del índice de flujo ("FI" o "I<sub>21</sub>") respecto del índice de fusión ("MI" o "I<sub>2</sub>"). El MI (I<sub>2</sub>) se puede medir de acuerdo con la norma ASTM D1238 (a 190°C, 2,16 kg de peso). El FI (I<sub>21</sub>) se puede medir de acuerdo con la norma ASTM D1238 (a 190°C, 21,6 kg de peso). Los elementos numerados de forma similar son como se describen con respecto a la Fig. 2. En este gráfico 300, el eje izquierdo 302 representa la MIR. El MIR (que también

se puede denominar proporción de flujos de fusión o MFR) es la proporción de los índices de fusión  $I_{21}$  e  $I_2$ , y puede indicar la presencia de ramificación de cadena larga. Para las resinas lineales, sin LCB, la proporción es de aproximadamente 25 o menos. Los valores más altos de MIR pueden indicar la presencia de LCB, que puede ser perjudicial para las propiedades de la película, como se indicó anteriormente. La proporción MIR más alta 304 fue para  $(CH_2)_3Si(CpMe_4)CpZrCl_2$  (J), que indica que el polímero producido por este catalizador tiene la mayor cantidad de LCB. En contraste, la mezcla de resinas con los dos catalizadores diferentes forma un producto final que tendrá un MIR más alto.

Usando los resultados mostrados en las Figs. 2 y 3, se seleccionaron cinco catalizadores para determinar la dependencia del peso molecular (Mw) respecto de la proporción de  $H_2/C_2$ . Estos catalizadores incluyeron tres catalizadores que generan polietileno de menor peso molecular  $(CpMe_5)(1-MeInd)ZrCl_2$  (A) 306,  $(1-EtInd)_2ZrCl_2$  (B) 308 y  $(Me_4Cp)(1,3-Me_2Ind)ZrCl_2$  (E) 310. Los catalizadores también incluyeron un catalizador que genera un polietileno de Mw medio,  $(PrCp)_2HfF_2$  (I) 312. La Tabla 2 contiene datos sobre la dependencia del Mw respecto del nivel de  $H_2/C_2$ .

Tabla 2. Mw frente al nivel de  $H_2/C_2$  para MCN seleccionados

Ensayo nº	Catalizador	$H_2/C_2$ (ppm/mol)	Mw	Mw/Mn	1/Mw
1	$(CpMe_5)1-MeIndZrCl_2$	0,2	186.862	3,27	5,3515E-06
2	$(CpMe_5)1-MeIndZrCl_2$	4,3	60.228	4,65	1,6604E-05
3	$(CpMe_5)1-MeIndZrCl_2$	6,3	48.140	5,58	2,0773E-05
4	$(1-EtInd)_2ZrCl_2$	0,5	125.656	3,18	7,9582E-06
5	$(1-EtInd)_2ZrCl_2$	4,2	47.275	4,34	2,1153E-05
6	$(Me_4Cp)(1,3-Me_2Ind)ZrCl_2$	0,3	167.546	4,31	5,9685E-06
7	$(Me_4Cp)(1,3-Me_2Ind)ZrCl_2$	4,3	72.602	3,85	1,3774E-05
8	$(PrCp)_2HfF_2$	2,0	193.086	2,82	5,1790E-06
9	$(PrCp)_2HfF_2$	4,8	132.536	2,81	7,5451E-06
10	$(PrCp)_2HfF_2$	10,2	63.030	2,98	1,5865E-05

Estos resultados se usaron para generar una serie de gráficos que se pueden usar para determinar la sensibilidad del Mw a las proporciones de  $H_2/C_2$ . La Tabla 3 indica la pendiente y las intersecciones de los gráficos del recíproco. Los catalizadores de Mw más bajos tuvieron pendientes más grandes, lo que indica una mayor influencia de las proporciones de  $H_2/C_2$  sobre el Mw. El segundo catalizador,  $(1-EtInd)_2ZrCl_2$ , tuvo la mayor dependencia del Mw en la proporción de  $H_2/C_2$ . Las pendientes pueden usarse para seleccionar los catalizadores que tienen respuestas ampliamente divergentes al hidrógeno.

Los datos presentados en las Figs. 2 y 3 y en las Tablas 2 y 3 indican que una combinación de  $(1-EtInd)_2ZrCl_2$  (B) y  $(PrCp)_2HfF_2$  (I) dará un polímero con amplias MWD y SCBD sin LCB. Como se muestra en la gráfica 300 en la Fig. 3, las resinas producidas con estos dos catalizadores tienen una MIR cerca de 20 y, por lo tanto, están esencialmente libres de LCB. La información de las tablas 2 y 3 indica que  $(1-EtInd)_2ZrCl_2$  tiene aproximadamente un tercio del Mw que  $(PrCp)_2HfF_2$  a aproximadamente 4,2 ppm/mol de  $H_2/C_2$ . La información del gráfico 200 que se muestra en la Fig. 2 indica que  $(1-EtInd)_2ZrCl_2$  tiene aproximadamente un cuarto de SCB que  $(PrCp)_2HfF_2$  en condiciones comparables.

Tabla 3. Pendiente e intersección para gráficos de  $H_2/C_2$  frente a  $1/Mw$  para MCNs seleccionados

	Catalizador	Pendiente	Intersección
1	$(CpMe_5)1-MeIndZrCl_2$	2,576E-06	4,932E-06
2	$(1-EtInd)_2ZrCl_2$	3,533E-06	6,245E-06
3	$(Me_4Cp)(1,3-Me_2Ind)ZrCl_2$	1,945E-06	5,436E-06
4	$(PrCp)_2HfF_2$	1,342E-06	1,929E-06

Las ecuaciones de la Tabla 3 se pueden usar para predecir las cantidades de  $(1-EtInd)_2ZrCl_2$  necesarias en combinación con el catalizador  $(PrCp)_2HfF_2$  para producir una resina total con un Mw de 100 Kg/mol a cuatro niveles diferentes de  $H_2$ . Estos valores pueden usarse para establecer puntos de control iniciales, por ejemplo, si se usa

(PrCp)<sub>2</sub>HfF<sub>2</sub> como componente catalizador soportado, y (1-EtInd)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> es un componente catalizador en disolución, que se añadirá como catalizador de ajuste. En esta realización, la cantidad de catalizador de (1-EtInd)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> que se añade puede controlarse para alcanzar el Mw y otros objetivos de rendimiento. Los resultados para varias combinaciones se muestran en la Tabla 4.

- 5 Tabla 4: Mw de (1-EtInd)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> (lmw) y (PrCp)<sub>2</sub>HfF<sub>2</sub> (hmw) en función de H<sub>2</sub>/C<sub>2</sub> y la fracción de polímero de bajo Mw (F lmw) necesaria para obtener un Mw total de 100 Kg/mol

H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub>	lmw	hmw/lmw	hmw	F lmw
4	49072	2,8	137020	0,42
4,5	45157	2,8	125480	0,32
5	41821	2,8	115733	0,21
5,5	38944	2,8	107391	0,11

Ensayos en planta piloto utilizando una alimentación de ajuste

- 10 El uso de una alimentación de ajuste de catalizador para controlar el peso molecular y la distribución del peso molecular se ensayó en una planta piloto, con los resultados detallados en la Tabla 5. En la Tabla 5, el tipo de catalizador corresponde a las estructuras de catalizador numeradas que se muestran en la descripción detallada. Cinco de los ensayos de catalizadores (A-E) fueron ensayos de control sin el uso de un catalizador de ajuste.

Tabla 5: Resultados del reactor de planta piloto de 33,66 cm mediante el uso de una adición de ajuste.

Ensayo n°	Tipo de catalizador	Forma del catalizador - seco/suspensión	Soporte de catalizador	Proporción molar del catalizador Al/H	Tipo de catalizador de ajuste	Proporción de conc. de H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> (ppm/%m)	Proporción de conc. de C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (m/m)	Índice de fusión (dg/min)	Índice de fusión a la carga (dg/min)	MIR (HLM/MI)	Densidad (g/cc)	Prod. cat.
A	III	Seco		98,6	Ninguno	6,03	0,016352	1,21	41,8	34	0,9180	13,239
B	III	Seco		98,6	Ninguno	5,81	0,014848	1,45	32,8	23	0,9168	13,071
C	III	Suspensión	Secado por pulverización	234	Ninguno	4,65	0,01527	0,73	18,2	25,0	0,9201	7,801
1	III	Suspensión	Secado por pulverización	234	Ninguno	3,87	0,01539	0,49	11,7	23,9	0,9194	7,373
2	III	Suspensión	Secado por pulverización	234	IV-A, IV-B	3,79	0,01835	1,68	83,2	49,4	0,9340	9,956
3	III	Suspensión	Secado por pulverización	234	IV-A, IV-B	3,78	0,01729	1,01	37,0	36,6	0,9281	8,300
4	III	Suspensión	Secado por pulverización	234	IV-C	3,81	0,01742	1,23	35,9	29,1	0,9274	8,233
5	III	Suspensión	Secado por pulverización	234	IV-C	3,80	0,01823	1,72	57,0	33,1	0,9315	8,767
6	III	Suspensión	Secado por pulverización	234	IV-D	3,83	0,01614	0,914	21,3	23,3	0,9221	8,267
7	III	Suspensión	Secado por pulverización	234	IV-D	3,79	0,01709	1,090	27,8	25,5	0,9238	7,680
8	III	Suspensión	Secado por pulverización	234	V-A	3,80	0,01595	0,602	14,6	24,3	0,9201	8,178
9	III	Suspensión	Secado por pulverización	234	V-A	3,79	0,01724	0,702	19,0	27,1	0,9234	7,233
D	III	Suspensión	Secado por pulverización	234	Ninguno	24,98	0,00364	640	6866	10,7	0,9546	6,222
E	III	Suspensión	Secado por pulverización	234	Ninguno	20,04	0,00388	399	6443	16,1	0,9543	7,728
10	III	Suspensión	Secado por pulverización	234	V-B	20,01	0,00409	86,3	2924	33,9	0,9501	3,988
11	III	Suspensión	Secado por pulverización	234	V-B	20,12	0,01386	28,2	1325	47,0	0,9406	3,903
12	III	Suspensión	Secado por pulverización	234	IV-A, IV-B	3,60	0,01692	0,401	13,4	33,5	0,9232	11,076
13	III	Suspensión	Secado por pulverización	234	IV-A, IV-B	3,81	0,01953	0,287	10,8	37,8	0,9206	11,200

Control de la distribución de peso molecular y la distribución de la composición utilizando catalizadores co-soportados en combinación con  $(\text{CpPr})_2\text{HfF}_2$ .

Los ensayos se realizaron mediante el uso de un catalizador primario que incluyó  $(\text{CpPr})_2\text{HfMe}_2$  (HfP, estructura III). HfP es capaz de polimerizar etileno y mezclas de etileno y comonómeros en presencia de un activador y un soporte, un co-catalizador, o ambos. El activador y el soporte pueden ser iguales o diferentes. Se pueden usar múltiples activadores, soportes y/o co-catalizadores simultáneamente. Se pueden añadir co-catalizadores para modificar cualquiera de los ingredientes. El catalizador descrito, HfP, el activador, los soportes y/o los co-catalizadores se refieren a los compuestos propiamente dichos y también a las disoluciones de estos compuestos en disolventes de hidrocarburos.

5 Para su uso como co-catalizadores, especialmente en sistemas de ajuste, los catalizadores deben ser solubles en disolventes de alcanos como hexano, disolventes parafínicos y aceite mineral. La solubilidad puede ser mayor del 0,0001 %p, mayor del 0,01 %p, mayor del 1 %p, o mayor del 2%. El tolueno también se puede usar como disolvente, ya que el catalizador puede ser más soluble en un disolvente aromático.

15 Como se describe en la presente memoria, se hizo reaccionar una combinación de HfP, un activador (MAO) y un soporte (sílice) con catalizadores de ajuste en disolventes de hidrocarburos para producir un catalizador de polimerización con un comportamiento de polimerización diferente al esperado de la combinación de los componentes individuales. Más específicamente, la distribución de peso molecular para un polímero generado mediante los co-catalizadores co-soportados es más amplia que la que se puede lograr mediante mezclas de polímeros formados a partir de los catalizadores como componentes individuales. Este cambio en el comportamiento de polimerización se ejemplifica mediante los cambios en la MWD, la CD o MWD y CD de los polímeros formados mediante la mezcla de HfP y los co-catalizadores seleccionados. Por lo tanto, la combinación de catalizadores, HfP, activador y opcionalmente un soporte, co-catalizadores adicionales, o ambos, en disolventes de hidrocarburos en un reactor produce un nuevo catalizador de polimerización.

25 Se puede usar cualquier secuencia de la combinación de catalizadores, HfP, activador y opcionalmente un soporte, co-catalizadores adicionales, o ambos, en disolventes de hidrocarburos. Por ejemplo, los catalizadores pueden añadirse a una mezcla que incluye HfP, activador y opcionalmente un soporte, co-catalizadores adicionales, o ambos. Además, se pueden añadir catalizadores y co-catalizadores a una mezcla de {HfP, activador y opcionalmente un soporte}. Además, se pueden añadir catalizadores y HfP a una mezcla que incluye {activador y opcionalmente un soporte y co-catalizadores}.

30 Es deseable combinar los catalizadores, HfP, el activador y opcionalmente un soporte, co-catalizadores adicionales o ambos, en disolventes de hidrocarburos y después obtener un catalizador seco a partir de la mezcla. Esta mezcla seca puede alimentarse directamente, o como una suspensión, en un reactor de polimerización.

35 El cambio en la MWD y la CD al usar los catalizadores y HfP se puede controlar cambiando la proporción de los catalizadores respecto de HfP. Cuando no se emplean catalizadores, la MWD y la CD son las de HfP. Cuando se emplean catalizadores individuales, la MWD y la CD son las generadas por los propios catalizadores. Cambiar la proporción de los catalizadores cambia la MWD y la CD original. La proporción se puede cambiar para seleccionar como objetivo MWD y CD específicas.

40 Se pueden elegir los catalizadores para controlar el cambio de MWD o CD del polímero formado. El empleo de catalizadores que producen polímeros de peso molecular menor o mayor que HfP ampliará la distribución de peso molecular. La respuesta de los Mw de los polímeros producidos a partir de los componentes individuales frente a H<sub>2</sub>/C<sub>2</sub> puede usarse como una guía para la selección. Por ejemplo, un catalizador que tenga menos respuesta al hidrógeno que HfP producirá un Mw más alto que un polímero producido mediante HfP por sí solo, como se muestra en la Fig. 2. Además, un catalizador que tenga una respuesta al hidrógeno más alta que HfP, en una combinación con HfP, produce un Mw más bajo que HfP por sí solo.

45 Además de seleccionar los catalizadores para ampliar la MWD, los catalizadores se pueden seleccionar para cambiar la distribución de la composición. Por ejemplo, el empleo de catalizadores que incorporan menos o más comonómero que HfP ampliará la distribución de la composición. Una guía aproximada de este efecto, como se discute más adelante, es la proporción relativa de gas C<sub>6</sub>/C<sub>2</sub> requerida para preparar una resina de D aproximadamente 0,92 a partir de diferentes catalizadores. Esos catalizadores que dan mayores diferencias en las proporciones de gas C<sub>6</sub>/C<sub>2</sub> a partir de HfP ampliarán más la CD. Las distribuciones de peso molecular también se pueden cambiar empleando un catalizador que produce una MWD diferente, pero un peso molecular medio similar al de HfP.

55 La combinación de catalizadores con HfP puede producir una MWD que es mayor de lo esperado a partir de la combinación teórica de los catalizadores individuales. Los materiales deseables basados en un catalizador a base de HfP se producen cuando el Mw y las capacidades de incorporación de comonómero de los catalizadores son superiores a HfP. De manera similar, también se forman materiales deseables cuando el Mw y las capacidades de incorporación de comonómero de los catalizadores son inferiores a HfP. Además, se producen materiales deseables cuando el Mw es similar y las capacidades de incorporación de comonómero de los catalizadores son inferiores a HfP.

## Producción de un catalizador de polimerización co-soportado

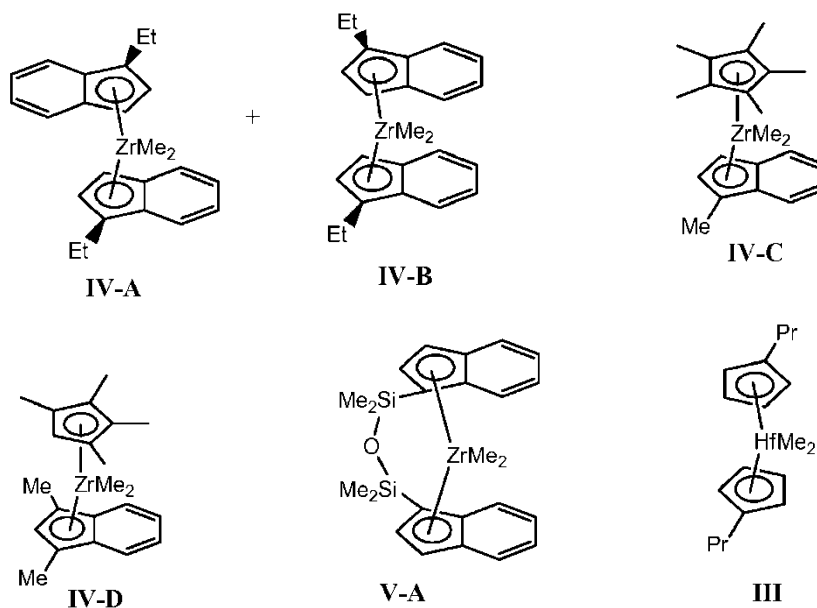
La Fig. 4 es un diagrama de flujo de un método 400 para producir un catalizador de polimerización co-soportado. El método 400 comienza en el bloque 402 con la generación de un gráfico de la proporción de hidrógeno/etileno frente al recíproco del peso molecular de un polímero generado mediante cada uno de varios catalizadores. Como se discute en la presente memoria, la pendiente de cada gráfico indica la respuesta del catalizador correspondiente a un nivel de hidrógeno.

En el bloque 404, se determina un valor para la proporción de comonómero/etileno para cada uno de los catalizadores que se pueden usar para lograr una densidad objetivo única, como 0,92. El valor de la proporción utilizada para lograr la densidad objetivo indica la capacidad del catalizador de incorporar el comonómero. En el bloque 406, se selecciona un primer catalizador para el catalizador de polimerización co-soportado. Por ejemplo, el primer catalizador puede ser un catalizador comercial comúnmente usado, o puede seleccionarse para que tenga una capacidad baja o alta de incorporar el comonómero y una respuesta alta o baja al hidrógeno.

En el bloque 408, se selecciona un segundo catalizador para el catalizador de polimerización co-soportado. El segundo catalizador puede seleccionarse para que tenga una pendiente del gráfico para la proporción de hidrógeno/etileno frente al recíproco del peso molecular que es al menos aproximadamente 1,5 veces mayor que la pendiente del gráfico para el primer catalizador. Además, el segundo catalizador puede seleccionarse para que tenga un valor para la proporción de comonómero/etileno que sea menor de aproximadamente 0,5 que la proporción de comonómero/etileno del primer catalizador. En el bloque 410, el primer catalizador y el segundo catalizador pueden estar soportados conjuntamente en un único soporte para crear el catalizador de polimerización co-soportado, por ejemplo, mediante el uso de las técnicas de ajuste descritas en la presente memoria, entre otras.

## Procedimientos generales para formar los componentes catalizadores

## Catalizadores



## 25 Parte experimental

Todas las manipulaciones se realizaron en una caja de guantes purgada con N<sub>2</sub> o utilizando técnicas de Schlenk habituales. Todos los disolventes anhidros se adquirieron de Sigma-Aldrich y se desgasificaron y se secaron sobre esferas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinadas o tamices moleculares antes de su uso. El tolueno para las preparaciones de catalizador se pre-secó con esferas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y después se secó sobre SMAO 757 antes de su uso. Los disolventes deuterados se adquirieron de Cambridge Isotope Laboratories y se desgasificaron y se secaron sobre esferas de alúmina o tamices moleculares antes de su uso. Los reactivos utilizados se adquirieron de Sigma-Aldrich, con la excepción de ZrCl<sub>4</sub> 99+% que se adquirió de Strem Chemicals y bis(n-propil-ciclopentadienil)hafnio dimetilo (HfPMe<sub>2</sub>) se adquirió de Boulder Scientific, lote n° BSC3220-8-0002. Las mediciones de <sup>1</sup>H RMN se registraron en espectrómetros Bruker de 250 Mz y Bruker de 500 Mz.

35 Síntesis de *Rac-meso* - bis(1-etil-indenil)circonio dimetilo (1-EtInd)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> (IV-A/IV-B)

Indenil-litio. El indeno recién destilado (50,43 g, 434,1 mmol) se disolvió en 1 L de pentano. Se añadió Et<sub>2</sub>O (25 mL) y después n-butil-litio 1,6 M en hexanos (268,5 mL, 429,6 mmol) a la disolución clara con agitación durante un periodo de 5 min. Precipitó un sólido blanco y el sobrenadante adquirió un color amarillo claro. Después de agitar durante la

noche, la suspensión se filtró y después se secó a vacío para producir un sólido blanco (46,51 g, 381,0 mmol, 88,7%).  $^1\text{H RMN}$  (THF- $d_8$ ):  $\delta$  5,91 (d, 2H), 6,44 (m, 2H), 6,51 (t, 1H), 7,31 (m, 2H).

5 1-Etilindeno. Se disolvieron 46,51 g (380,95 mmol) de indenil-litio en 250 mL de  $\text{Et}_2\text{O}$ , y se preparó una disolución distinta de 95,94 g (615,12 mmol) de yoduro de etilo en 400 mL de  $\text{Et}_2\text{O}$ . La disolución de yoduro de etilo se enfrió a -30°C, y la disolución de indenil-litio se enfrió a 0-10°C mediante el uso de un baño de hielo seco/acetona. El indenil-litio se añadió a la disolución clara con agitación de yoduro de etilo mediante transferencia con una cánula. La disolución se volvió de un color amarillo claro a amarillo tras la adición de la disolución de indenil-litio. Se dejó agitar la reacción durante la noche y se calentó lentamente a temperatura ambiente. Después de agitar durante la noche, el matraz se introdujo en la caja y el  $\text{Et}_2\text{O}$  se redujo a vacío. Una vez que Lil comenzó a precipitar, se añadieron 300 mL de pentano y la suspensión blanca se filtró, lo que dio como resultado una disolución naranja clara. El pentano se evaporó, y precipitó más Lil y se obtuvo un líquido oleoso de color naranja claro. El producto bruto se destiló a presión disminuida mediante el uso de una bomba de vacío rotativa hasta un líquido ligeramente amarillo claro. La  $^1\text{H RMN}$  mostró ~90% de 1-etilindeno y ~10% de 3-etilindeno. Se podría haber dado una posible isomerización debido a una pequeña cantidad de ácido presente durante la destilación, ya que no estuvo presente en el espectro de  $^1\text{H RMN}$  en bruto. Se aislaron 44,27 g (306,96 mmol) de producto con un rendimiento del 80,6%.  $^1\text{H RMN}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  0,96 (3H, t), 1,59 (1H, q), 1,99 (1H, q), 3,41 (1H, m), 6,58 (1H, d), 6,59 (1H, d), 7,24 (2H, m), 7,41 (2H, dd).

1-Etil indenil-litio. Se disolvieron 44,27 g (306,98 mmol) de 1-etilindeno que contenía aproximadamente ~10% de 3-etilindeno en 500 mL de pentano y aprox. 3 mL de  $\text{Et}_2\text{O}$ . A la disolución clara con agitación se le añadieron 188,28 mL (301,25 mmol) de n-butil-litio 1,6 M en hexanos durante 10 minutos. Inmediatamente se formó un precipitado blanco escamoso que provocó la parada de la agitación. La mezcla se agitó manualmente para asegurar la incorporación adecuada de los reactivos, y la suspensión se dejó reposar durante la noche. La suspensión se filtró y el sólido blanco se secó a vacío. Se obtuvieron 43,27 g (288,18 mmol) de producto con un rendimiento del 95,7%.  $^1\text{H RMN}$  (THF- $d_8$ ):  $\delta$  1,26 (3H, triplete), 2,86 (2H, cuarteto), 5,72 (doblete, 1H), 6,38 (dd, 1H), 6,43 (2H, m), 7,26 (1H, t), 7,30 (1 H, m).

#### *Rac-meso* - bis(1-etil-indenil)circonio dimetilo (I-EtInd) $_2$ ZrMe $_2$ (IV-A/B)

25 Se disolvieron 7,00 g (46,65 mmol) de 1-etil-indenil-litio en 74 mL de 1,2-dimetoxietano (DME) y se preparó una disolución distinta con 5,43 g (23,30 mmol) de  $\text{ZrCl}_4$  en 75 mL de DME. A la disolución clara de  $\text{ZrCl}_4$  se le añadió la disolución amarilla brillante de 1-etil-indenil-litio por medio de una pipeta durante un periodo de quince minutos. Tras la adición inicial, la disolución adquirió un color amarillo, y después de 5 minutos de adición se formó un precipitado y se produjo un color naranjado-amarillo. Diez minutos después de la adición, el sobrenadante se volvió naranja con un precipitado amarillo, y una vez que se añadió toda la disolución de 1-etil-indenil-litio, la mezcla volvió a ser amarilla. La reacción se dejó agitar durante la noche. Un espectro de  $^1\text{H RMN}$  en bruto de la suspensión mostró una proporción rac/meso de ~1,1:1; sin embargo, esto puede ser engañoso, ya que el isómero rac es más soluble en DME que el isómero meso. Independientemente de la proporción de isómeros, se añadieron 15,61 mL (46,83 mmol) de  $\text{CH}_3\text{MgBr}$  3,0 M en  $\text{Et}_2\text{O}$  en porciones de 1 mL a lo largo de diez minutos. Después de la décima adición, la mezcla amarilla adquirió un color anaranjado. Tras la adición final del reactivo de Grignard, la mezcla se había vuelto marrón, y la reacción se dejó agitar durante la noche. Un espectro de  $^1\text{H RMN}$  de la mezcla bruta reveló una proporción meso/rac de 1,1:1. El DME se evaporó y el sólido marrón se extrajo con 3x 20 mL de tolueno más 10 mL adicionales. El sólido marrón claro obtenido después de la eliminación del disolvente se lavó con 10 mL de pentano y se secó a vacío. Se obtuvieron 8,26 g (20,26 mmol) del sólido blanquecino con un rendimiento del 87%.

40 Datos espectrales de dicloruro:  $^1\text{H RMN}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  1,16 (6,34H, t, rac), 1,24 (6H, t, meso), 2,73-2,97 (8H, superposición de q), 5,69 (1,82H, dd, meso), 5,94 (1,92H, dd, rac), 6,06 (1,99H, d, rac), 6,35 (1,84H, d, meso), 7,22-7,65 (16H, m).

45 Datos espectrales de dimetilo:  $^1\text{H RMN}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  -1,40 (3,33H, s, meso), -0,895 (6H, s, rac), -0,323 (3,34H, s, meso), 1,07 (13H, superposición de t), 2,47 (4H, superposición de q), 2,72 (4H, q), 5,45 - 5,52 (8H, m), 6,91 (8H, m), 7,06 - 7,13 (4H, m), 7,30 (4H, m).

#### Síntesis de *Rac-meso* - bis(1-etil-indenil)circonio dimetilo (1-EtInd) $_2$ ZrMe $_2$ (IV-A/B)

50 A una disolución de  $\text{ZrCl}_4$  (20,8 g; 89,3 mmol) en 1,2-dimetoxietano (DME) (aproximadamente 100 mL) se le añadió una disolución de 1-etil-indenil-litio (26,8 g; 178 mmol) disuelto en 1,2-dimetoxietano (DME) (aprox. 200 mL) en porciones de aproximadamente 5 mL durante 15 minutos. Se añadió DME adicional según fue necesario para evitar que la reacción se volviera demasiado espesa para agitarla. El volumen total al final de la adición fue de aproximadamente 425 mL. Inmediatamente antes de la adición de la disolución de 1-etil-indenil-litio y aproximadamente en mitad de la adición, se añadió pentano (aprox. 10 mL) a la mezcla de reacción y se colocó a vacío para bajar la temperatura. Después de agitar aproximadamente 4 h a temperatura ambiente, se retiró una alícuota de la suspensión y se secó. La  $^1\text{H RMN}$  del sólido así obtenido se tomó en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  y mostró una proporción rac/meso de 0,7:1.

Se evaporaron aproximadamente 100 mL del disolvente de la reacción y se añadió una disolución de metil-litio (1,6 M en éter; 111 mL; 178 mmol) en porciones (aproximadamente 20 mL) durante aproximadamente una hora. Después de agitar durante la noche, la proporción rac/meso fue de 0,7:1,0. Se añadió una disolución adicional de MeLi (1,6 M en

éter; 7,0 mL; 11,2 mmol) y la reacción se agitó a temperatura ambiente durante 3 días. La proporción rac/meso fue de 0,9:1 según lo determinado mediante  $^1\text{H}$  RMN. El disolvente se eliminó a vacío y el residuo se extrajo con hexanos calientes (aprox. 300 mL;  $60^\circ\text{C}$ ), se filtró y se concentró hasta aproximadamente 100 mL de volumen total, y después se enfrió a  $-20^\circ\text{C}$  durante la noche. El sólido se aisló mediante filtración, se lavó con pentano frío ( $2 \times 50$  mL) y se secó a vacío para proporcionar 29,2 g de sólido con una proporción rac/meso de 0,94:1. El sólido aislado se extrajo con hexano caliente (aprox. 150 mL) y se eliminó mediante filtración una pequeña cantidad de sólido rosa. El volumen se redujo hasta aproximadamente 125 mL y la disolución se trató con cloruro de trimetilsililo (2,0 mL). La disolución se filtró, se concentró hasta aproximadamente 100 mL, se calentó para redissolver el producto precipitado y se dejó enfriar lentamente. Después de reposar durante la noche, el matraz se enfrió a  $-20^\circ\text{C}$ , lo que provocó que precipitase cierta cantidad de un sólido rosa. El matraz se calentó a  $55^\circ\text{C}$  y se añadieron hexanos adicionales (aproximadamente 75 mL) junto con cloruro de trimetilsililo (5,0 mL). Esto se mantuvo a  $55^\circ\text{C}$  durante dos horas, y la reacción se filtró para proporcionar una disolución amarilla. La disolución se filtró, se concentró hasta aproximadamente 100 mL, se calentó para redissolver el producto precipitado y se dejó enfriar lentamente. El sólido precipitado se aisló mediante filtración, se lavó con pentano frío ( $2 \times 30$  mL), y se secó a vacío a  $55^\circ\text{C}$ . El rendimiento fue de 21,1 g con una proporción rac/meso de 1,19/1.

#### Síntesis de *meso*-(1-EtInd) $_2$ ZrCl $_2$

Se disolvió 1-etilindenil-litio (1,0 g; 6,7 mmol) en dimetoxietano (DME) (7,7 mL) y se enfrió a  $-20^\circ\text{C}$ . Se añadió ZrCl $_4$  sólido (0,781 g; 3,35 mmol) en porciones durante 5 minutos y la reacción continuó durante la noche. Después de retirar los componentes volátiles, los sólidos amarillos así obtenidos se extrajeron con CH $_2$ Cl $_2$  hasta que no quedó color amarillo. El CH $_2$ Cl $_2$  se eliminó a vacío dejando un sólido amarillo. Rendimiento = 1,14 g con una proporción meso/rac de 19:1.

#### Conversión de *meso*-(1-EtInd) $_2$ ZrCl $_2$ en *meso*-(1-EtInd) $_2$ ZrMe $_2$

Se suspendió *meso*-(1-EtInd) $_2$ ZrCl $_2$  (1:19 rac/meso; 307 mg; 0,68 mmol) en Et $_2$ O (aprox. 10 mL) y se añadió MeMgBr (3,0 M en Et $_2$ O; 0,47 mL; 1,41 mmol). La reacción se secó y se extrajo con hexanos calientes (aprox. 18 mL a  $60^\circ\text{C}$ ), se filtró y se secó hasta un sólido amarillo claro (240 mg). La  $^1\text{H}$  RMN en C $_6$ D $_6$  mostró que se mantuvo la proporción rac/meso de 1:19.

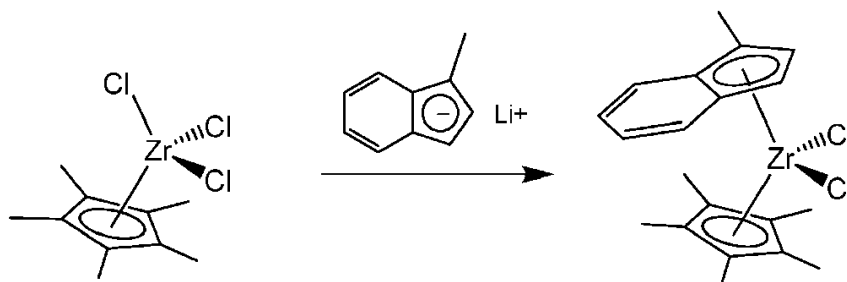
#### Conversión de *rac/meso*-(1-EtInd) $_2$ ZrCl $_2$ 1:1 en *rac/meso*-(1-EtInd) $_2$ ZrMe $_2$ 1:1

Se suspendió (1-EtInd) $_2$ ZrCl $_2$  (1:1 rac/meso; 12,2 g; 27,2 mmol) en Et $_2$ O (aprox. 80 mL) y se añadió MeMgBr (2,6 M en Et $_2$ O; 23,2 mL; 60,3 mmol). La reacción se agitó durante la noche, se secó y se extrajo con hexanos calientes (aproximadamente 300 mL), se filtró y aproximadamente 1 mL de la disolución se secó, y la  $^1\text{H}$  RMN en C $_6$ D $_6$  mostró una proporción meso/rac 1:1 muy limpia de (1-EtInd) $_2$ ZrMe $_2$ .

#### Conversión de (1-EtInd) $_2$ ZrCl $_2$ rico en *meso* en *rac/meso* (1-EtInd) $_2$ ZrMe $_2$ muy cerca de 1:1

Se suspendió *meso*-(1-EtInd) $_2$ ZrCl $_2$  (rac/meso 1:5; 244 mg; 0,54 mmol) en Et $_2$ O (aprox. 5 mL) y se añadió MeLi (1,6 M en Et $_2$ O; 0,69 mL; 1,10 mmol). La reacción se agitó durante la noche, se filtró y se secó una alícuota de la mezcla de reacción filtrada. La  $^1\text{H}$  RMN en C $_6$ D $_6$  mostró una proporción rac/meso de 1:1,24.

#### Síntesis de (1-metilindenil)(pentametilciclopentadienil)circonio(IV) dimetilo (IV-C)



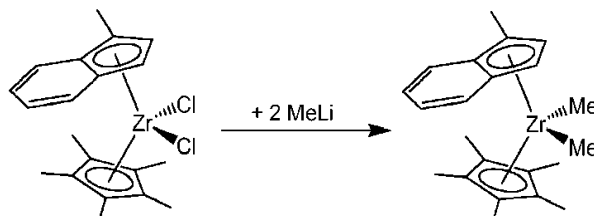
#### Dicloruro de (1-metilindenil)(pentametilciclopentadienil)circonio (IV)

En la caja seca, se pesó un aceite de 1-metil-1*H*-indeno (1,85 g, 14,2 mmol) en un matraz de fondo redondo de 250 mL y se disolvió en 25 mL de éter dietílico seco. Se añadió *n*-butil-litio (1,6 M en hexanos, 12,0 mL, 19,2 mmol) gota a gota desde una aguja/jeringa de 20 mL para formar una disolución amarilla. Se agitó a temperatura ambiente durante 60 minutos.

A la disolución amarillo-naranja de (1-metil)indenil-litio se le añadió Cp $^*$ ZrCl $_3$  (4,51 g, 13,5 mmol, usado como se recibió de Aldrich-475181) rápidamente en una porción en forma de un sólido cristalino amarillo. La suspensión de color amarillo-naranja se agitó durante la noche a temperatura ambiente.

La mezcla se dejó reposar durante 30 min. Se decantó una disolución marrón oscura a partir de sólidos de color amarillo pálido, y los sólidos se lavaron sobre frita de vidrio con 100 mL de éter seco. Los sólidos se extrajeron sobre la frita con 100 mL de diclorometano, lo que proporcionó una suspensión amarilla. Se filtró a través de un tapón de Celite sobre frita, y los componentes volátiles se evaporaron para producir un sólido amarillo. Se recristalizó a partir de éter/pentano para proporcionar 2,70 g (47%). Material adicional obtenido a partir del licor madre: 1,19 g (20%)

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 500 MHz, 35°C):  $\delta$  1,70 (15H, s, Cp\*), 2,30 (3H, s, indenil  $\text{CH}_3$ ), 5,56 (2H, ABq, indenil CH, CH), 7,05 (1H, dd, indenil CH), 7,10 (1H, dd, indenil CH), 7,24 (1H, dt, indenil CH), 7,56 (1H, dq, indenil CH).

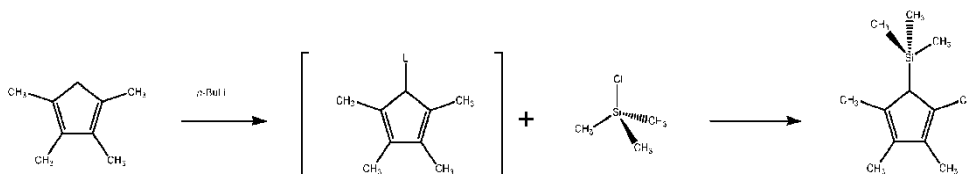


(1-Metilindenil)(pentametilciclopentadienil)circonio (IV) dimetilo (IV-C)

Se suspendió dicloruro de (1-metilindenil)(pentametilciclopentadienil)circonio (4,92 g, 11,5 mmol) en 50 mL de éter dietílico y se enfrió a  $-50^\circ\text{C}$ . A esto, se le añadió lentamente una disolución de MeLi (14,8 mL de una disolución 1,71 M en éter dietílico, 25,4 mmol) con una jeringa. La mezcla se dejó con agitación y se calentó lentamente a temperatura ambiente para proporcionar una suspensión rosada. Después de 16 h, el disolvente se eliminó a vacío y el residuo se extrajo con tolueno. Los componentes insolubles se eliminaron mediante filtración a través de una frita forrada con Celite, y el disolvente se eliminó para proporcionar un sólido aceitoso naranja. El sólido se lavó con pentano y se secó a vacío (3,89 g, 88% de rendimiento).  $^1\text{H}$  RMN  $\delta$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 7,53 (d, 1H, 8-IndH), 7,13 - 6,99 (m, 3H, 5,6,7-IndH), 5,21 (d, 1H, 2-IndH), 5,11 (d, 1H, 3-IndH), 2,20 (s, 3H, 1-MeInd), 1,69 (s, 15H, CpMe<sub>5</sub>), -0,51 (s, 3H, ZrMe), -1,45 (s, 3H, ZrMe).

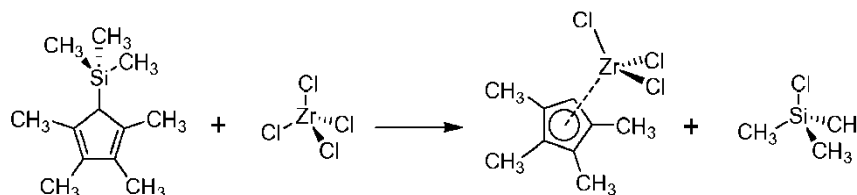
Síntesis de (1,3-dimetilindenil)(tetrametilciclopentadienil)circonio dimetilo [(1,3-Me<sub>2</sub>Ind)(CpMe<sub>4</sub>)]ZrMe<sub>2</sub> (IV-D)

2,3,4,5-tetrametil-1-trimetilsilil-ciclopenta-2,4-dieno:



En un matraz Erlenmeyer de 2 litros, se disolvió un aceite amarillo de tetrametilciclopentadieno (50 g, 409 mmol - obtenido de Boulder Scientific) en 1 litro de THF anhidro. Se agitó a temperatura ambiente a medida que se añadió *n*-butil-litio (175 mL, 437 mmol) a través de una jeringa de plástico de 60 mL con una aguja de 0,8 mm regulando el flujo gota a gota. Se observó la formación de un precipitado amarillo pálido. La reacción es una suspensión amarilla tras la adición completa del reactivo de litio. Se agitó 1 h a temperatura ambiente, después se añadió clorotrimetilsilano (60 mL, 470 mmol) con agitación vigorosa y la reacción se dejó agitar durante la noche a temperatura ambiente. Después de agitar a temperatura ambiente durante 15 h, la mezcla es una disolución amarilla. Se eliminó el disolvente de THF con una corriente de  $\text{N}_2$  para proporcionar un residuo aceitoso, que después se extrajo con 1 litro de pentano seco y se filtró a través de una almohadilla de celite sobre frita gruesa. Se eliminaron los componentes volátiles a vacío para proporcionar el producto en forma de un aceite amarillo: 62,9 g, 79%.  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 250 MHz):  $\delta$  -0,04 (s, Si ( $\text{CH}_3$ )<sub>3</sub>),  $\delta$  1,81, (s,  $\text{CH}_3$ ),  $\delta$  1,90 (s,  $\text{CH}_3$ ),  $\delta$  2,67 (s, CH).

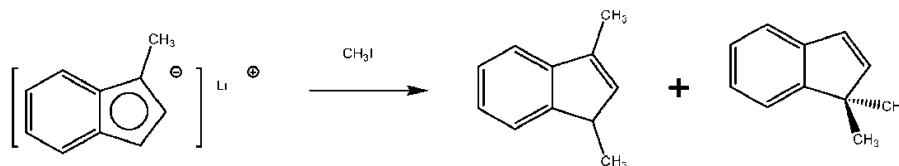
Síntesis de tricloruro de (tetrametilciclopentadienil)circonio



En una caja seca, se cargó  $\text{ZrCl}_4$  sólido (30,0 g, 129 mmol) en un recipiente a presión Chemglass de 450 mL con una barra de agitación magnética, y se suspendió en 100 mL de tolueno seco. Se dispensó 2,3,4,5-tetrametil-1-trimetilsilil-ciclopenta-2,4-dieno en forma de un aceite amarillo (27,5 g, 142 mmol) y se lavó con otros 100 mL de tolueno seco. El recipiente a presión se selló con una tapa roscada con una junta tórica Viton y se calentó con una manta calefactora de aluminio ajustada a  $110^\circ\text{C}$  durante 90 min. La disolución se oscurece con el tiempo, y los componentes insolubles estuvieron presentes durante la reacción. Se dejó agitar el recipiente durante la noche y se enfrió a temperatura

ambiente. Se abrió el recipiente y se redujo el volumen de disolvente bajo una corriente de  $N_2$ , lo que proporcionó una suspensión espesa roja. Se extrajo con 2 x 50 mL de pentano seco y después con 100 mL de éter seco. La disolución roja se retiró, y el producto se recuperó en forma de un sólido rojo pálido: 35,4 g, 85%.  $^1H$  RMN ( $C_6D_6$ , 250 MHz):  $\delta$  1,89 (s ancho,  $CH_3$ ),  $\delta$  2,05 (s ancho,  $CH_3$ ),  $\delta$  5,78 (s ancho, CH)

#### 5 Síntesis de 1,3-dimetilindeno

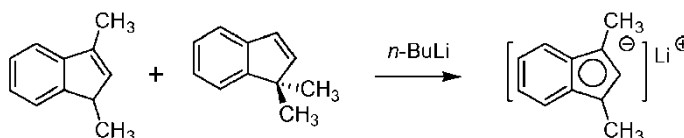


1-Metil-indenil-litio: Se disolvió 3-metilindeno recién destilado (33,75 g, 259,24 mmol) en pentano (1 L). Se añadió  $Et_2O$  (10 mL), después *n*-butil-litio 1,6 M en hexanos (107 mL, 171,2 mmol) y *n*-butil-litio 2,5 M en hexanos (34,2 mL, 85,5 mmol) a la disolución clara con agitación. Inmediatamente precipitó un sólido blanco escamoso. Después de agitar durante la noche, la suspensión se filtró y el sólido blanco se secó a vacío (33,88 g, 248,90 mmol, 97%).  $^1H$  RMN (THF- $d_8$ ):  $\delta$  2,41 (s, 3H), 5,68 (d, 1H), 6,31 (d, 1H), 6,41 (m, 2H), 7,22 (m, 2H).

En una caja seca, se disolvió yodometano (2,0 mL, 32,1 mmol) en 80 mL de éter dietílico seco en un matraz de fondo redondo de 250 mL con una barra de agitación magnética. El matraz se colocó en un baño frío de isohexano ( $-25^\circ C$ ) en un vaso Dewar de boca ancha. En un matraz Erlenmeyer de 100 mL distinto, se preparó una disolución a temperatura ambiente de 1-metilindenil-litio (3,50 g, 25,7 mmol) en 50 mL de éter dietílico seco, lo que proporcionó una disolución amarilla. La adición lenta, gota a gota, de la disolución de indenil-litio a la disolución fría y agitada de yodometano se realizó a lo largo de 15 minutos. Se continuó agitando a baja temperatura durante 30 minutos, después se retiró el baño frío y la reacción se dejó calentar a temperatura ambiente durante la noche. La disolución es de color blanco turbio después de agitar 15 horas a temperatura ambiente. Se redujo el volumen de la disolución bajo un flujo de nitrógeno, y después los componentes volátiles se evaporaron a alto vacío. Se extrajeron los sólidos con 2x80 mL de isohexano, y se filtró a través de una almohadilla de celite sobre fritas gruesas. Los filtrados se evaporaron a alto vacío para proporcionar un aceite marrón. Se disolvió en 5 mL de diclorometano y se cargó por medio de una pipeta en una columna de gel de sílice (Biotage SNAP 100g), eluyendo con diclorometano:isohexano (gradiente, 2-20%). Las fracciones se combinaron y se evaporaron para proporcionar un aceite claro. Se recogieron 2,54 g, 68%.

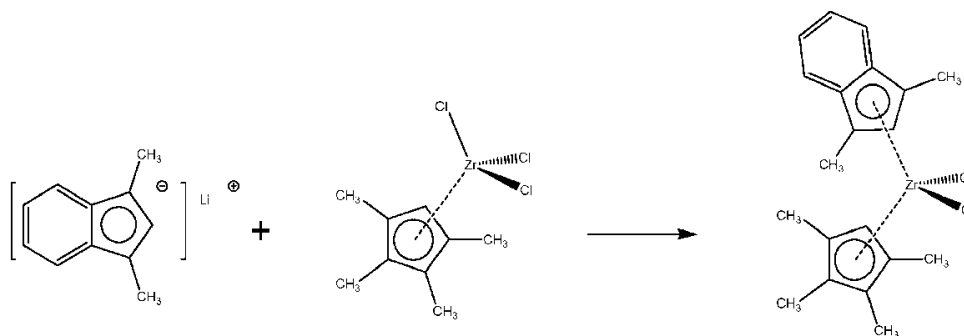
$^1H$  RMN ( $C_6D_6$ , 500 MHz):  $\delta$  1,11 (d,  $J = 7,5$  Hz,  $-CHCH_3$ ),  $\delta$  1,96 (s,  $CH = CCH_3$ ),  $\delta$  3,22 (m,  $CHCH_3$ ),  $\delta$  5,91 (m,  $CH=CCH_3$ ),  $\delta$  7,15-7,27 (CH aromático). La mezcla contiene un isómero menor de 3,3-dimetilindeno en una proporción 1:10 con el producto deseado.  $\delta$  1,17 (s,  $CH_3$ ),  $\delta$  6,14 (d,  $J = 5,5$  Hz,  $CHH$ ),  $\delta$  6,51 (d,  $J = 5,5$  Hz,  $CHH$ )

#### Síntesis de 1,3-dimetilindenil-litio



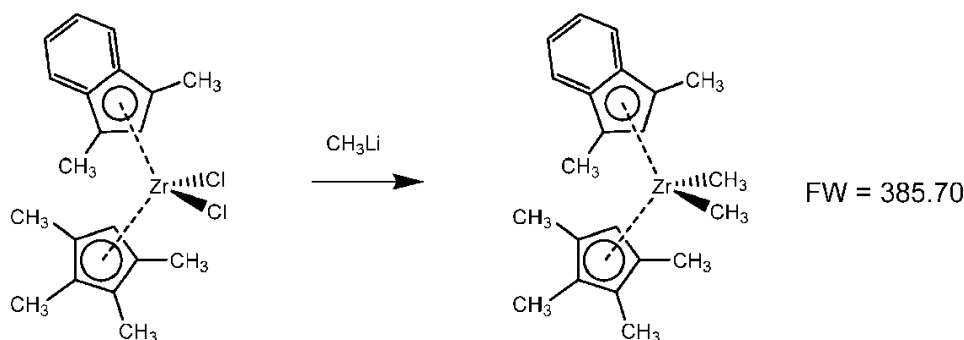
Se disolvieron 2,54 g (17,6 mmol) de un aceite claro, una mezcla 10:1 de 1,3-dimetilindeno y 3,3-dimetilindeno, en 35 mL de pentano seco. Se agitó a temperatura ambiente a medida que se añadieron 6,2 mL de una disolución 2,5 M de *n*-butil-litio en hexano (15,5 mmol) lentamente, gota a gota. Se formó inmediatamente un precipitado blanco. Se agitó a temperatura ambiente durante 45 minutos, y después se filtró el sobrenadante a través de una cánula. Se suspendió el residuo en 30 mL de pentano seco y se enfrió en un congelador de caja seca ( $-27^\circ C$ ) durante 60 min. Se filtró el sobrenadante y se secó a vacío hasta obtener un polvo blanco, 2,34 g (88%) y se usó tal como estaba para la etapa de reacción posterior sin su caracterización.

#### Síntesis de dicloruro de [(1,3-dimetilindenil)(tetrametilciclopentadienil)]circonio:



Se pesaron 3,50 g (10,98 mmol) de polvo marrón de tricloruro de (tetrametilciclopentadienil)circonio en una botella de vidrio de fondo plano de 100 mL con una barra de agitación magnética. Se suspendió en 80 mL de éter dietílico seco. Se agitó a medida que se añadió 1,3-dimetilindenil-litio (1,65 g, 10,99 mmol) en forma de polvo a lo largo de varios minutos. Se lavó con otros 20 mL de éter. La botella se cerró y se agitó durante la noche a temperatura ambiente. La mezcla proporcionó una suspensión amarilla después de agitar 15 horas a temperatura ambiente. Los componentes volátiles se evaporaron a alto vacío, y después se extrajo el residuo con 2 x 80 mL de diclorometano. Se filtró a través de una almohadilla de celite sobre frita gruesa. Se concentró a vacío y se filtró nuevamente a través de celite nueva sobre frita gruesa. Se secó a vacío hasta proporcionar un polvo amarillo de flujo libre, 3,6 g (77%).  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 500 MHz):  $\delta$  1,89 (s,  $\text{CH}_3$  de  $\text{Cp}^{\text{Me}_4}$ ),  $\delta$  1,90 (s,  $\text{CH}_3$  de  $\text{Cp}^{\text{Me}_4}$ ),  $\delta$  2,40 (s,  $\text{CH}_3$  de fragmento  $\text{C}_9$ ),  $\delta$  5,67 (s,  $\text{CH}$  de  $\text{Cp}^{\text{Me}_4}$ ),  $\delta$  6,33 (s,  $\text{CH}$  de fragmento  $\text{C}_9$ ),  $\delta$  7,24 (AA'BB', CH aromático de fragmento  $\text{C}_9$ ),  $\delta$  7,52 (AA'BB', CH aromático de fragmento  $\text{C}_9$ ). Contiene aprox. un 15% de éter dietílico.

Síntesis de [(1,3-dimetilindenil)(tetrametilciclopentadienilo)]circonio dimetilo (IV-D)



En la caja seca, se suspendió un polvo amarillo brillante de (1,3-Me<sub>2</sub>Ind)(Cp<sup>Me<sub>4</sub></sup>)ZrCl<sub>2</sub> (3,6 g, 8,4 mmol) en 75 mL de éter dietílico seco en una botella de fondo plano de vidrio ámbar de 100 mL con una barra de agitación magnética. La botella se enfrió a -10°C en un baño de isohexano, se agitó a medida que se añadió una disolución de metil-litio (1,6 M en éter) a través de una jeringa en porciones (4 x 3 mL, 19,2 mmol). El frasco se cerró con un tapón hermético y se agitó durante la noche, permitiendo que el baño frío se calentase lentamente a temperatura ambiente. La suspensión se evaporó a sequedad a alto vacío. Se extrajo con 3 x 50 mL de diclorometano y se filtró a través de celite sobre frita gruesa. Se concentró bajo una corriente de nitrógeno, y después se añadió pentano. Se agitó 15 minutos y después se evaporaron los componentes volátiles. Se lavaron los sólidos con pentano frío, y se secaron a vacío. Se recogieron en forma de un polvo marrón, 1,67 g; se recuperó una segunda cantidad del filtrado, 0,52 g. Rendimientos combinados 2,19 g, 67%.  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 500 MHz):  $\delta$  -1,22 (s,  $\text{ZrCH}_3$ ), 1,78 (s,  $\text{CH}_3$  de fragmento  $\text{Cp}^{\text{Me}_4}$ ), 1,87 (s,  $\text{CH}_3$  de fragmento  $\text{Cp}^{\text{Me}_4}$ ), 2,25 (s,  $\text{CH}_3$  de fragmento  $\text{C}_9$ ), 4,92 (s,  $\text{CH}$  de fragmento  $\text{Cp}^{\text{Me}_4}$ ), 5,60 (s,  $\text{CH}$  de fragmento  $\text{C}_9$ ), 7,14 (AA'BB', CH aromático de fragmento  $\text{C}_9$ ), 7,44 (AA'BB', CH aromático de fragmento  $\text{C}_9$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 125 MHz):  $\delta$  11,64 ( $\text{CH}_3$  de fragmento  $\text{Cp}^{\text{Me}_4}$ ), 12,91 ( $\text{CH}_3$  de fragmento  $\text{C}_9$ ), 13,25 ( $\text{CH}_3$  de fragmento  $\text{Cp}^{\text{Me}_4}$ ), 37,23 ( $\text{ZrCH}_3$ ), 106,34 ( $\text{CH}$  de fragmento  $\text{Cp}^{\text{Me}_4}$ ), 115,55 ( $\text{CH}$  de fragmento  $\text{C}_9$ ); Resonancias de  $^{13}\text{C}$  cuaternario 107,36, 117,51, 122,69, 125,06.

Síntesis de Meso-O(1-SiMe<sub>2</sub>Indenil)<sub>2</sub>Zirconio dimetilo (V-A)

A una mezcla de meso-O-(SiMe<sub>2</sub>Indenil)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> (adquirido de Süd-Chemie Catalytica; 40,0 g; 83,2 mmol) en aproximadamente 300 mL de éter se le añadieron 54,0 mL de MeMgBr (3,0 M/éter; 162 mmol) a temperatura ambiente. Después de agitar la suspensión durante 1,5 horas, se eliminaron los componentes volátiles; se añadió heptano (aproximadamente 300 mL) al sólido resultante y se calentó a 80°C durante 30 minutos. La suspensión se filtró y el sobrenadante se enfrió a -30°C, lo que dio como resultado la formación de un sólido cristalino que se aisló mediante filtración, se lavó con pentano y se secó a vacío. El rendimiento fue de 26,0 g.  $^1\text{H}$ RMN  $\delta$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 7,57 (m, 2H), 7,42 (m, 2H), 7,02 (m, 2H), 6,94 (m, 2H), 6,31 (d, 2H), 5,82 (d, 2H), 0,44 (s, 6H), 0,34 (s, 6H), 0,00 (s, 3H), -2,07 (s, 3H).

Preparaciones de catalizadores

Deshidratación de sílice a 610°C

Se cargó sílice Ineos ES757 (3969 g) en un deshidratador (1,83 m (6 pies) de longitud, 15,88 cm (6,25 pulgadas) de diámetro) equipado con un calentador de 3 zonas y después se fluidificó con gas  $\text{N}_2$  seco a un caudal de 3398  $\text{cm}^3/\text{s}$  (0,12  $\text{pies}^3/\text{s}$ ). Posteriormente, la temperatura se elevó a 200°C en un periodo de 2 h. Después de mantenerlo a 200°C durante 2 h, la temperatura se elevó a 610°C en un periodo de 6 h. Después de mantenerlo a 610°C durante 4 h, la temperatura se dejó enfriar a temperatura ambiente durante un periodo de 12 h. La sílice se transfirió bajo  $\text{N}_2$  a un APC y después se almacenó bajo una presión de  $\text{N}_2$  (0,14 MPa (20 psig)).

Preparación de metil aluminoxano soportado sobre sílice (SMAO)

En un procedimiento típico, se añadió sílice Ineos ES757 (741 g), deshidratada a 610°C, a una mezcla agitada (agitador cónico mecánico superior) de tolueno (2 L) y una disolución al 30 %p de metil aluminoxano en tolueno (874

g, 4,52 mol). La sílice se aclaró con tolueno (200 mL), y después la mezcla se calentó a 90°C durante 3 h. Posteriormente, los componentes volátiles se eliminaron mediante la aplicación de vacío y calor suave (40°C) durante la noche, y después el sólido se dejó enfriar a temperatura ambiente.

Preparación típica de catalizador a pequeña escala para el reactor de lecho de sal de laboratorio

- 5 En una caja seca purgada con N<sub>2</sub>, se transfirieron 3,00 gramos de SMAO (4,5 mmol de MAO/g de SMAO) a un mezclador Cel-Stir de 125 mL. Se añadió pentano (50 mL) para crear una suspensión. La suspensión se agitó a temperatura ambiente. El metaloceno (0,11 mmol) se disolvió en una cantidad mínima de tolueno (~2 mL). Esta disolución se añadió después a la suspensión agitada. La mezcla se dejó agitar durante una hora. Después del tiempo asignado, la mezcla se filtró sobre una frita de vidrio y se lavó con pentano fresco (2 x 10 mL) y después se secó durante al menos una hora.

Descripción del reactor de lecho de sal de laboratorio

- 15 Bajo de una atmósfera de N<sub>2</sub>, un autoclave de 2 L se cargó con sal seca (200 g) y SMAO (3 g). A una presión de 13,8 kPa (2 psig) de N<sub>2</sub>, se añadió 1-hexeno desgasificado y seco (véase la Tabla 6) al reactor con una jeringa. El reactor se selló, se calentó a 80°C mientras se agitaba el lecho, después se cargó con N<sub>2</sub> a una presión de 0,14 MPa (20 psig). Después, se inyectó el catalizador sólido en el reactor con etileno a una presión de 1,52 MPa (220 psig); se permitió el flujo de etileno a lo largo del transcurso del ensayo. La temperatura se elevó a 85°C. Se alimentó hexeno en el reactor como una proporción respecto del flujo de etileno (0,08 g/g). Se alimentó hidrógeno en el reactor como una proporción respecto del flujo de etileno según la descripción de la Tabla 10. Las proporciones de hidrógeno y etileno se midieron mediante un análisis de GC en línea. Las polimerizaciones se detuvieron después de 1 h ventilando el reactor, enfriándolo a temperatura ambiente y después exponiéndolo al aire. La sal se eliminó agitando el producto bruto en agua. El polímero se obtuvo mediante filtración y después secándolo en un horno de vacío.

Tabla 6: Condiciones de alimentación para los experimentos en reactores de lecho de sal de laboratorio

SMAO-metaloceno	Carga inicial de C6 (mL)	Carga inicial de H2 (sccm)	Proporción de alimentación de C6/C2 (g/g)	Proporción de alimentación de H2/C2 (mg/g)	Cantidad de cat. utilizado (mg)
IV-A/B	2	0	0,08	0	18,3
IV-A/B	2	17	0,08	0	41,5
IV-A/B	2	100	0,08	3	43,5
IV-C	2	0	0,08	0	18,3
IV-C	3	10,5	0,08	0	40,3
IV-C	4,9	10,5	0,08	0	38,9
IV-C	3	45	0,08	3	43,5
IV-C	3	400	0,08	3	43,5
IV-D	2	51	0,08	0	30,4
IV-D	2	51	0,08	0	30,7
III	2	261	0,08	1	50,8
III	2	300	0,08	1	30,4
III	2	0	0,08	0	41,7
III	2	100	0,08	3	40,1

Tabla 7: Resultados de la polimerización para los experimentos en reactores de lecho de sal de laboratorio

SMAO-metaloceno	Productividad (g/g)	H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> medio (ppm/mol)	M <sub>n</sub> /1000	M <sub>w</sub> /1000	M <sub>z</sub> /1000	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	Contenido de SCB Me/1000C (Corr)
IV-A/B	1530	0,5	39	131	278	3,4	6,1
IV-A/B	1525	0,5	40	126	264	3,2	6,0
IV-A/B	993	4,2	11	47	116	4,3	5,3
IV-C	1350	0,2	57	204	471	3,5	3,4
IV-C	1953	0,2	57	187	371	3,3	4,9
IV-C	1900	0,5	34	145	312	4,2	6,2
IV-C	777	4,3	13	60	134	4,6	3,8
IV-C	805	6,3	9	48	118	5,6	3,4
IV-D	1751	0,3	39	168	427	4,3	6,1
IV-D	641	4,3	19	73	142	3,8	3,8
III	3510	2,0	69	193	432	2,8	12,5
III	4846	4,2	43	114	220	2,7	9,5
III	4825	4,8	47	133	269	2,8	12,1
III	4677	10,2	21	63	128	3,0	10,3

Preparaciones de catalizadores a gran escala para ensayos en planta piloto en fase gaseosa de 60,96 cm de diámetro

5 Un matraz Morton de 3 bocas y 5 L se cargó con pentano (4 L) y después se agitó (140 rpm) con un agitador mecánico mientras se cargaba con SMAO (375 g). Se añadió una disolución que contenía (1-EtInd)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> (IV-A/B), HfPMe<sub>2</sub> (III), y tolueno con un embudo de adición a lo largo de una hora. La suspensión adquirió un color verde y se dejó agitar durante una hora adicional. Después la mezcla se filtró y se secó a vacío durante un total de 8 horas. Los resultados se muestran en la Tabla 8.

Tabla 8: Combinaciones de mezclas

(1EtInd) <sub>2</sub> ZrMe <sub>2</sub> (IV-A/B)		(CpPr) <sub>2</sub> HfMe <sub>2</sub> (III)		(1EtInd) <sub>2</sub> ZrMe <sub>2</sub>
masa (g)	mmol	masa (g)	mmol	fracción molar
2,89	7,09	8,86	20,95	0,25
2,87	7,04	8,94	21,14	0,25
5,75	14,10	5,97	14,12	0,50
5,75	14,10	5,97	14,12	0,50

10 Lote 2 de preparación de catalizador de 75% de HfPMe<sub>2</sub>/25% de (1-EtInd)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub>. Se empleó un procedimiento similar al descrito anteriormente para el segundo lote de catalizador 75/25. Se usó una mezcla de SMAO que comprendía 204,15 g de UT-331-142, 176,17 g de UT-331-101, 209,49 g de UT-331-124 y 160,19 g de UT-331-143. Para el segundo lote, primero se añadieron 4 litros de pentano al matraz Morton, seguido del SMAO para que no se produjeran aglomerados. Se prepararon dos disoluciones distintas con 2,87 g (7,09 mmol) de (1-EtInd)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> y 8,94 g (20,95 mmol) de HfPMe<sub>2</sub> en 20 mL de tolueno.

Lotes 1 y 2 de Preparación de catalizador de 50% de HfPMe<sub>2</sub>/50% de (1-EtInd)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub>

Se usó el mismo procedimiento usado para preparar el segundo lote de catalizador 75/25 para ambos conjuntos de catalizadores 50/50. El lote 1 utilizó SMAO de UT-331-143, 5,75 g (14,10 mmol) de (1-EtInd)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> y 5,97 g (14,11

mmol) de HfPMe<sub>2</sub>. El lote 2 utilizó SMAO de UT-331-144, 5,75 g (14,09 mmol) de (1-EtInd)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> y 5,97 g (14,11 mmol) de HfPMe<sub>2</sub>.

#### Mezcla de los catalizadores

5 Los dos lotes de 75/25 se combinaron en una botella Nalgene de 4 L y se mezclaron manualmente girando y agitando la botella. Los dos lotes de 50/50 también se mezclaron de la misma manera.

#### Preparaciones de catalizadores secadas por pulverización

10 Secado por pulverización de HfP bajo (SD-(III)). La suspensión del material de alimentación se preparó añadiendo primero un 10% en peso de MAO (11,2 kg (24,7 lbs)), tolueno (16,2 kg (35,8 lbs)) y Cabosil TS-610 (1,54 kg (3,4 lbs)) a un tanque de alimentación de 45,5 litros (10 galones). La mezcla se agitó durante la noche a temperatura ambiente. Se añadió HfP (III) (28,75 g, 0,06798 mol) y después la suspensión resultante se mezcló durante otra hora a ~ 38 - 40°C antes de la pulverización. El catalizador se secó mediante pulverización a una velocidad de alimentación de la suspensión de 42,2 kg/h (93 lb/h), una velocidad del atomizador del 90% y una temperatura de salida de 80°C en un procedimiento similar al reportado en el documento US 7,276,566 B2. El rendimiento fue de 2289 g (85%). Los datos analíticos se presentan en la Tabla 9.

15 Tabla 9: Datos analíticos para HfP (III) soportado

Catalizador	%p de Al	%p de Hf	mmol/g de Al real	μmol/g de Hf	Al/Hf real
SD- (III)	16,0	0,73	5,9	41	145

#### Descripción del Reactor en fase gaseosa de 61 cm de diámetro

20 La polimerización se realizó en un reactor de lecho fluidizado en fase gaseosa continuo que tenía una sección recta de 61 cm (24 pulgadas) de diámetro con una longitud de aproximadamente 3,6 m (11,75 pies) y una sección expandida de 3,1 m (10,2 pies) de longitud y 1,3 m (4,2 pies) de diámetro como anchura máxima. El lecho fluidizado está compuesto de granulos de polímero. Las corrientes de alimentación gaseosa de etileno e hidrógeno junto con 1-hexeno líquido se mezclaron en una disposición de T de mezcla y se introdujeron por debajo del lecho del reactor en la tubería de gas de reciclaje. Los caudales individuales de etileno, hidrógeno y 1-hexeno se controlaron para mantener unos objetivos de composición fijos. La concentración de etileno se controló para mantener una presión parcial de etileno constante. El hidrógeno se controló para mantener una proporción molar constante de hidrógeno respecto de etileno. Las concentraciones de todos los gases se midieron mediante un cromatógrafo de gases en línea para asegurar una composición relativamente constante en la corriente de gas de reciclaje.

30 El catalizador sólido se inyectó directamente en el lecho fluidizado mediante el uso de nitrógeno purificado como portador. Su velocidad de inyección se ajustó para mantener una velocidad de producción constante del polímero. El lecho de reacción de las partículas de polímero en crecimiento se mantuvo en un estado fluidizado haciendo fluir continuamente la alimentación de reposición y reciclando gas a través de la zona de reacción a una velocidad de gas superficial de 0,3 a 0,9 m/s (1-3 pies/s). El reactor se hizo funcionar a una presión total de 2068 kPa relativos (300 psig). Para mantener una temperatura constante del reactor, la temperatura del gas reciclado se ajustó continuamente aumentándola o disminuyéndola para acomodar cualquier cambio en la velocidad de generación de calor debido a la polimerización.

35 Se alimentó una disolución de agentes antiestáticos en hexano (1:1 de estearato de aluminio:N-nonildietanolamina al 20% en peso) en el reactor mediante el uso de una mezcla de iso-pentano y nitrógeno a una velocidad tal que se mantuvieran aprox. 30 ppm de los agentes antiestáticos en el lecho fluidizado.

40 El lecho fluidizado se mantuvo a una altura constante retirando una porción del lecho a una velocidad igual a la velocidad de formación del producto particulado. El producto se retiró de forma semi-continua a través de una serie de válvulas hacia una cámara de volumen fijo, que se purgó simultáneamente de vuelta al reactor para permitir una retirada altamente eficiente del producto, mientras al mismo tiempo se reciclaba una gran parte de los gases sin reaccionar de vuelta al reactor. Este producto se purgó para retirar los hidrocarburos arrastrados y se trató con una pequeña corriente de nitrógeno humidificado para desactivar cualquier cantidad mínima de catalizador y co-catalizador residual.

#### Resumen de los ensayos

45 En la Tabla 10 se muestran ejemplos de las condiciones de ensayo para las polimerizaciones.

ES 2 918 979 T3

Tabla 10: Condiciones de ensayo para polimerizaciones en un reactor en fase gaseosa de 60,96 cm de diámetro

Ejemplo de polimerización				
MCNs	(III)	3:1 (III):(IV-	3:1 (III):(IV-	3:1 (III):(IV-
Densidad de cat. g/cc	0,34	0,40	0,40	0,40
Polímero total producido	4853	11386	4452	3058
Renovación del lecho (parte completa)	6,98	16,42	6,41	4,40
Tiempo de residencia	4,21	4,26	4,48	4,55
Concentración de C2 (%mol)	69,9	70,1	70,0	70,0
Presión parcial de C2 (MPa) ((psia))	1,52 (220)	1,52 (220)	1,52 (220)	1,52 (220)
Concentración de H2 (ppm)	293	315	296	232
Proporción del analizador de H2/C2 (ppm/%mol)	4,19	4,50	4,23	3,31
Conc. de hexeno (%mol)	1,20	1,90	1,47	1,56
Proporción del analizador de C6/C2	0,0172	0,0271	0,0210	0,0223
Alimentación de C2 (kg/h) ((lb/h))	84,8 (187)	90,3 (199)	87,7 (189)	82,6 (182)
Proporción de flujo de H2/C2 (Mlb/lb)	0,059	0,166	0,149	0,116
Proporción de flujo de C6/C2	0,0988	0,1335	0,0991	0,1040
IC5 (% en moles)	2,5	2,2	2,4	2,3
Conc. de N2 (%mol)	26,39	25,77	26,08	26,03
Velocidad de ventilación del reactor (kg/h)	7,56	7,97 (17,57)	3,21 (7,08)	8,23 (18,15)
Presión del reactor (Mpa) ((psia))	2,17	2,17 (314,5)	2,17 (314,2)	2,17 (314,6)
Temperatura del lecho (grados C)	78,8	78,8	78,7	78,7
dp en el intercambiador (kPa) ((psi))	2,82	2,62 (0,380)	2,76 (0,400)	2,87 (0,416)
dp en la placa (m H2O) ("H2O)	2,34	2,34 (92,24)	2,30 (90,62)	2,32 (91,48)
Velocidad del gas (m/s) ((ft/s))	0,69 (2,25)	0,69 (2,25)	0,69 (2,25)	0,69 (2,25)
Peso del lecho (kg) ((lb))	315 (695,4)	315 (693,4)	315 (694,1)	316 (695,7)
Nivel del lecho (m) ((ft))	4,33 (14,2)	4,08 (13,4)	3,99 (13,1)	3,96 (13,0)
Densidad del lecho fluidizado (kg/m <sup>3</sup> ) ((lb/ft <sup>3</sup> ))	285 (17,80)	304 (18,95)	306 (19,08)	305 (19,07)
Pres. dif. sect. exp. (cm H2O) ((pulgadas H2O))	16,1 (6,35)	12,6 (4,96)	11,7 (4,59)	11,8 (4,63)
Velocidad de alimentación de cat. (s)	21,00	15,00	16,00	16,00
Velocidad de alimentación de cat. (g/h)	9,07	12,43	11,55	11,55
Eficiencia del alimentador de cat. (%)	1,10	0,93	0,92	0,92
Barrido con N2 con aditivo de continuidad (kg/h)	0,59 (1,3)	0,59 (1,3)	0,59 (1,3)	0,59 (1,3)
Lavado IC5 con aditivo de continuidad (kg/h)	1,86 (4,1)	1,81 (4,0)	1,86 (4,1)	1,81 (4,0)
Flujo de N2 al anillo con cat. (kg/h) (lb/h)	1,36 (3,0)	1,45 (3,2)	1,45 (3,2)	1,45 (3,2)
Flujo de N2 con cat. (kg/h) (lb/h)	1,36 (3,0)	1,36 (3,0)	1,36 (3,0)	1,36 (3,0)
Velocidad de producción (kg/h) ((lb/h)) Caídas	74,8	73,8 (162,8)	70,3 (155,0)	69,3 (152,8)
Equilibrio matl. actividad del cat. (g/g) Caídas	8264	5944	6092	6005
Índice de fusión (I2)	0,93	1,06	1,23	0,72
HLMI (I21)	27,23	61,67	67,01	38,17
MFR (I21/I2)	29,28	58,18	54,48	53,09
Densidad (g/cc)	0,9196	0,9210	0,9263	0,9253

Tabla 10 (continuación): Condiciones de ensayo para polimerizaciones en un reactor en fase gaseosa de 60,96 cm de diámetro

Ejemplo de polimerización			
Ejemplo de catalizador			
MCNs	1:1 (III):( IV-A/B)	1:1 (III):( IV-A/B)	1:1 (III):( IV-A/B)
Densidad de cat. g/cc	0,38	0,38	0,38
Polímero total producido	4338	3624	2359
Renovación del lecho (parte completa)	6,26	5,22	3,43
Tiempo de residencia	5,19	4,86	5,58
Concentración de C2 (%mol)	69,8	70,0	69,0
Presión parcial de C2 (MPa) ((psia))	1,52 (220)	1,52 (220)	1,38 (200)
Concentración de H2 (ppm)	294	321	192
Proporción del analizador de H2/C2	4,21	4,59	2,78
Conc. de hexeno (%mol)	1,74	2,14	2,41
Proporción del analizador de C6/C2	0,0249	0,0305	0,0350
Alimentación de C2 (kg/h) ((lb/h))	78,0 (172)	78,9 (174)	40,4 (89)

Proporción de flujo de H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> (Mlb/lb)	0,185	0,197	0,106
Proporción de flujo de C <sub>6</sub> /C <sub>2</sub>	0,0988	0,1330	0,1347
IC <sub>5</sub> (% en moles)	2,4	2,2	2,3
Conc. de N <sub>2</sub> (%mol)	26,00	25,60	26,30
Velocidad de ventilación del reactor (kg/h)	5,40 (11,90)	8,99 (19,82)	20,6 (45,33)
Presión del reactor (Mpa) ((psia))	2,17 (314,4)	2,17 (314,6)	2,00 (289,9)
Temperatura del lecho (grados C)	78,9	78,8	78,2
dp en el intercambiador (kPa) ((psi))	2,57 (0,373)	2,65 (0,385)	2,99 (0,433)
dp en la placa (m H <sub>2</sub> O) (""H <sub>2</sub> O))	92,07	92,45	96,76
Velocidad del gas (m/s) ((ft/s))	0,69 (2,25)	0,69 (2,25)	0,68 (2,24)
Peso del lecho (kg) ((lb))	315 (693,5)	315 (694,6)	312 (688,4)
Nivel del lecho (m) ((ft))	4,05 (13,3)	4,18 (13,7)	3,84 (12,6)
Densidad del lecho fluidizado (kg/m <sup>3</sup> )	304 (18,96)	297 (18,51)	318 (19,88)
Pres. dif. sect. exp. (cm H <sub>2</sub> O) ((pulgadas	12,6 (4,98)	15,0 (5,91)	10,4 (4,08)
Velocidad de alimentación de cat.	17,00	17,00	16,00
Velocidad de alimentación de cat. (g/h)	10,63	10,63	11,30
Eficiencia del alimentador de cat. (%)	0,94	0,94	0,94
Barrido con N <sub>2</sub> con aditivo de continuidad	0,59 (1,3)	0,59 (1,3)	0,59 (1,3)
Lavado IC <sub>5</sub> con aditivo de continuidad (kg/h)	1,81 (4,0)	1,81 (4,0)	1,63 (3,6)
Flujo de N <sub>2</sub> al anillo con cat. (kg/h) (lb/h)	1,45 (3,2)	1,45 (3,2)	1,45 (3,2)
Flujo de N <sub>2</sub> con cat. (kg/h) (lb/h)	1,36 (3,0)	1,36 (3,0)	1,36 (3,0)
Velocidad de producción (kg/h) ((lb/h))	60,6 (133,5)	64,9 (143,0)	55,9 (123,3)
Equilibrio matl. actividad del cat. (g/g)	5700	6106	4955
Índice de fusión (I <sub>2</sub> )	4,86	6,17	2,20
HLMI (I <sub>21</sub> )	239,08	319,27	99,04
MFR (I <sub>21</sub> /I <sub>2</sub> )	49,19	51,75	45,02
Densidad (g/cc)	0,9319	0,9257	0,9254

Descripción del reactor de fase gaseosa de 33,66 cm (13,25 pulgadas) de diámetro

Se utilizó un reactor de lecho fluidizado en fase gaseosa de 0,35 metros de diámetro interno y 2,3 metros de altura del lecho para las polimerizaciones, con los resultados mostrados en la Tabla 11. El lecho fluidizado estaba formado por granulos de polímero, y se introdujeron las corrientes de alimentación gaseosas de etileno e hidrógeno junto con el comonomero de 1-hexeno líquido por debajo del lecho del reactor en la tubería de gas reciclado. Los caudales individuales de etileno, hidrógeno y 1-hexeno se controlaron para mantener unos objetivos de composición fijos. La concentración de etileno se controló para mantener una presión parcial de etileno constante. El hidrógeno se controló para mantener una proporción molar constante de hidrógeno respecto de etileno. Las concentraciones de todos los gases se midieron mediante un cromatógrafo de gases en línea para asegurar una composición relativamente constante en la corriente de gas reciclado. El lecho de reacción de las partículas de polímero en crecimiento se mantuvo en un estado fluidizado mediante el flujo continuo de la alimentación de reposición y el gas reciclado a través de la zona de reacción. Para lograrlo, se usó una velocidad de gas superficial de 0,6-0,9 metros/seg. El lecho fluidizado se mantuvo a una altura constante retirando una porción del lecho a una velocidad igual a la velocidad de formación del producto particulado. La velocidad de producción de polímero estuvo en el intervalo de 15-25 kg/hora. El producto se retiró de manera semi-continua a través de una serie de válvulas hacia una cámara de volumen fijo. Este producto se purgó para retirar los hidrocarburos arrastrados y se trató con una pequeña corriente de nitrógeno humidificado para desactivar cualquier cantidad mínima de catalizador residual.

El catalizador sólido se dispersó en aceite mineral desgasificado y secado en forma de una suspensión del 18 %p nominal y se puso en contacto con la disolución de catalizador de ajuste durante unos segundos a minutos antes de inyectarlo directamente en el lecho fluidizado mediante el uso de nitrógeno purificado e isopentano como portadores de una manera que produce una efervescencia de nitrógeno en el líquido y la pulverización para ayudar a dispersar el catalizador. El catalizador de ajuste se proporcionó inicialmente en forma de una disolución, y se diluyó sustancialmente con isopentano a una concentración de aproximadamente 0,015 %p antes de mezclarlo en línea con el componente catalizador en suspensión de manera continua antes de la inyección en el reactor. Las alimentaciones relativas del catalizador de suspensión y el catalizador de ajuste se controlaron para lograr una proporción de alimentación objetivo de sus metales de polimerización activos, y las alimentaciones se ajustaron en consecuencia respecto de la velocidad de producción de polímero global y las cantidades relativas de polímero producidas por cada catalizador, basadas hasta cierto punto en el índice de flujo de polímero, MFR y la densidad, a la vez que también se manipulaba la temperatura de reacción y las composiciones de los gases en el reactor. El lecho de reacción de las partículas de polímero en crecimiento se mantuvo en un estado fluidizado haciendo fluir continuamente la alimentación de reposición y el gas reciclado a través de la zona de reacción a una velocidad de gas superficial en el intervalo de aproximadamente 0,61 a 0,67 m/seg (2,0 a 2,2 pies/seg). El reactor se hizo funcionar a una presión total de aproximadamente 2413 kPa relativos (350 psig). Para mantener una temperatura constante del lecho fluidizado en el

reactor, la temperatura del gas reciclado se ajustó continuamente aumentándola o disminuyéndola haciendo pasar el gas recirculado a través de los tubos de un intercambiador de calor de carcasa y tubos con agua de refrigeración en el lado de la carcasa para adaptarse a cualquier cambio en la tasa de generación de calor debido a la polimerización.

5 Se alimentó una mezcla en suspensión de agentes antiestáticos en aceite mineral desgasificado y secado (1:1 de estearato de aluminio:N-nonildietanolamina a una concentración del 20 %p) en el reactor mediante el uso de una mezcla de iso-pentano y nitrógeno a una velocidad adecuada para lograr una concentración de entre 38 y 123 ppm en peso de agentes antiestáticos en el lecho fluidizado. (fila 128) Se empleó opcionalmente isopentano y/o nitrógeno para ayudar a transportar y dispersar la mezcla en suspensión de agente antiestático hacia el lecho fluidizado del reactor a través de un tubo ladrón de inyección con un diámetro externo de 0,318 cm (1/8 pulgadas) a 0,476 cm (3/16 pulgadas) que se prolongaba unos centímetros en el lecho desde la pared lateral del reactor.

15 El lecho fluidizado se mantuvo a una altura constante retirando una porción del lecho a una velocidad igual a la velocidad de formación del producto particulado. El producto se retiró semi-continuamente a través de una serie de válvulas hacia una cámara de descarga de volumen fijo. Este producto se purgó para retirar los hidrocarburos arrastrados y se trató con una pequeña corriente de nitrógeno humidificado inmediatamente después de la descarga hacia un tambor receptor Fiberpack para desactivar cualquier cantidad mínima de catalizador y co-catalizador residual.

20 Todos los valores numéricos son "aproximadamente" el valor indicado, y tienen en cuenta el error experimental y las variaciones que esperaría una persona que tenga una experiencia habitual en la técnica. Además, se han definido varios términos anteriormente. En la medida en que un término utilizado en una reivindicación no se defina anteriormente, se le debe dar la definición más amplia que las personas expertas en la técnica pertinente hayan dado a ese término como se refleja en al menos una publicación impresa o patente expedida. Todas las patentes, procedimientos de ensayo, y otros documentos citados en esta solicitud están completamente incorporados por referencia en tanto en cuanto tal divulgación no sea inconsistente con esta solicitud y para todas las jurisdicciones en las que tal incorporación está permitida.

Tabla 11: Experimentos de polimerización en un reactor en fase gaseosa de 33,66 cm de diámetro

Ejemplo de polimerización	1	2	3A	3B
Metaloceno de ajuste	Ninguno	Ninguno	IV-A/B	IV-A/B
Catalizador base	SD-(III)	SD-(III)	SD-(III)	SD-(III)
Datos medios de renovación del lecho parcial	1,81	1,80	1,74	2,22
BTOs parciales	17,22	5,40	6,95	5,18
Velocidad de prod. (kg/h) ((lbs/h))	12,0 (26,5)	11,9 (26,3)	11,3 (24,9)	9,43 (20,8)
Tiempo de residencia (h)	3,31	3,33	3,45	4,06
Presión parcial de C2 (MPa) ((psia))	1,52 (220,2)	1,52 (220,5)	1,52	1,52
Presión parcial de C2 (MPa) ((Bar))	1,50 (14,99)	1,50 (15,01)	1,50	1,50
Proporción de conc. de H2/C2 (ppm/%m)	4,61	3,84	3,74	3,74
Proporción de conc. de C6/C2 (m/m)	0,01527	0,01539	0,01835	0,01729
Etileno (%mol)	61,03	61,05	61,34	61,26
Isopentano (%mol)	12,06	12,16	12,35	12,35
Nitrógeno (%mol)	26,75	26,56	26,47	26,58
Alimentación de isopentano (kg/h) ((lb/h))	5,45 (12,01)	5,45 (12,01)	5,45	5,45
Presión del reactor (Mpa) ((psig))	2,41 (349,07)	2,41 (349,06)	2,41	2,41
Temperatura del reactor (°C)	85,00	84,99	85,00	85,00
Peso del lecho (kg) ((lbs))	39,7 (87,6)	39,8 (87,8)	39,0 (85,9)	38,2 (84,2)
Nivel del lecho (m) ((ft))	1,96 (6,43)	1,90 (6,23)	2,26 (7,41)	2,50 (8,19)
Conc. de aditivo de continuidad (prod. ppmw)	54,4	73,4	75,3	90,3
Flujo de disolución de ajuste (g/h)			120,0	79,7
Flujo de catalizador de ajuste (g/h)			0,0180	0,0119
Caudal de cat. en suspensión	9,50	10,00	7,00	7,00
Flujo IC5 en tubo interno de cat. suspensión (kg/h)	1,37 (3,01)	1,36 (3,00)	1,36 (3,00)	1,36 (3,00)
Flujo N2 en tubo interno de cat. suspensión (kg/h)	2,27 (5,00)	2,27 (5,00)	2,27 (5,00)	2,27 (5,00)
Flujo IC5 en tubo externo de cat. suspensión (kg/h)	5,45 (12,01)	5,45 (12,01)	5,45	5,45
Flujo N2 en tubo externo de cat. suspensión (kg/h)	2,28 (5,02)	2,27 (5,01)	2,28 (5,02)	2,27 (5,00)
Flujo pleno (kg/h) ((lb/h))	28,1 (62,01)	28,4 (62,56)	26,5	25,6
Índice de fusión (dg/min)	0,73	0,49	1,68	1,01
MI-5 (dg/min)	2,12	1,38	5,75	3,10
Índice de fusión a carga alta (dg/min)	18,2	11,7	83,2	37,0
MFR (HLMI/MI)	25,0	23,9	49,4	36,6
MFR I21/I5	8,6	8,4	14,5	11,9
Densidad (g/cc)	0,9201	0,9194	0,9340	0,9281

ES 2 918 979 T3

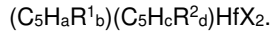
Densidad aparente (kg/m <sup>3</sup> ) ((lb/ft <sup>3</sup> ))	384 (24,00)	392 (24,50)	519	503
Densidad aparente vertida (g/cc)	0,3846	0,3926	0,5192	0,5037
Prod. Cat. (eq. matl)	7.801	7.373	9.956	8.300
Ejemplo de polimerización	4B	4A	5B	5A
Metaloceno de ajuste	IV-C	IV-C	IV-D	IV-D
Catalizador base	SD-(III)	SD-(III)	SD-(III)	SD-(III)
Datos medios de renovación del lecho parcial	2,13	3,00	2,12	2,63
BTOs parciales	5,68	6,00	5,65	5,26
Velocidad de prod. (kg/hr) ((lbs/h))	9,34 (20,6)	9,93 (21,9)	9,39 (20,7)	8,71 (19,2)
Tiempo de residencia (hrs)	4,22	4,00	4,25	4,56
Presión parcial de C2 (MPa) ((psia))	1,52 (220,0)	1,52 (220,0)	1,52	1,52
Presión parcial de C2 (MPa) ((Bar))	1,50 (14,98)	1,50 (14,97)	1,50	1,50
Proporción de conc. de H2/C2 (ppm/%m)	3,78	3,78	3,80	3,74
Proporción de conc. de C6/C2 (m/m)	0,01742	0,01823	0,01614	0,01709
Etileno (%mol)	60,95	60,79	60,97	61,29
Isopentano (%mol)	12,30	12,31	12,26	12,42
Nitrógeno (%mol)	26,46	26,31	26,58	26,49
Alimentación de isopentano (kg/h) ((lb/h))	5,45 (12,01)	5,45 (12,01)	5,45	5,45
Presión del reactor (Mpa) ((psig))	2,41 (349,19)	2,41 (349,15)	2,41	2,41
Temperatura del reactor (°C)	85,00	85,00	85,00	85,00
Peso del lecho (kg) ((lbs))	39,4 (86,9)	39,7 (87,6)	39,8 (87,8)	39,7 (87,6)
Nivel del lecho (m) ((ft))	2,30 (7,55)	2,12 (6,96)	2,00 (6,56)	2,05 (6,74)
Conc. de aditivo de continuidad (prod. ppmw)	91,0	85,5	90,7	97,6
Flujo de disolución de ajuste (g/h)	80,0	120,0	80,0	119,8
Flujo de catalizador de ajuste (g/h)	0,0120	0,0180	0,0120	0,0180
Caudal de cat. en suspensión	7,00	7,00	7,00	7,00
Flujo IC5 en tubo interno de cat. en suspensión	1,36 (3,00)	1,36 (3,00)	1,36 (3,00)	1,36 (3,00)
Flujo N <sub>2</sub> en el tubo interno de cat. en suspensión	2,27 (5,00)	2,27 (5,00)	2,27 (5,00)	2,27 (5,00)
Flujo IC5 en tubo externo de cat. en suspensión	5,45 (12,01)	5,45 (12,01)	5,45	5,45
Flujo N <sub>2</sub> en tubo externo de cat. en suspensión	2,29 (5,04)	2,28 (5,02)	2,28 (5,02)	2,28 (5,03)
Flujo pleno (kg/h) ((lb/h))	25,1 (55,29)	25,7 (56,68)	26,5	26,6
Índice de fusión (dg/min)	1,23	1,72	0,914	1,090
MI-5 (dg/min)	3,59	5,22	2,528	3,101
Índice de fusión a carga alta (dg/min)	35,9	57,0	21,3	27,8
MFR (HLMI/MI)	29,1	33,1	23,3	25,5
MFR I21/I5	10,0	10,9	8,4	9,0
Densidad (g/cc)	0,9274	0,9315	0,9221	0,9238
Densidad aparente (kg/m <sup>3</sup> ) ((lb/ft <sup>3</sup> ))	481 (30,03)	495 (30,93)	486	503
Densidad aparente vertida (g/cc)	0,4813	0,4956	0,4861	0,5036
Prod. Cat. (eq. matl)	8.233	8.767	8.267	7.680
Ejemplo de polimerización	6B	6A	3C-1	3C-2
Metaloceno de ajuste	V-A	V-A	IV-A/B	IV-A/B
Catalizador base	SD-(III)	SD-(III)	SD-(III)	SD-(III)
Datos medios de renovación del lecho parcial	1,40	1,88	1,02	1,38
BTOs parciales	4,19	5,02	3,07	3,46
Velocidad de prod. (kg/h) ((lbs/h))	20,4	18,1	29,7	20,0
Tiempo de residencia (h)	4,30	4,78	2,93	4,34
Presión parcial de C2 (MPa) ((psia))	1,51 (219,7)	1,52 (220,0)	1,53	1,52
Presión parcial de C2 (MPa) ((Bar))	1,50 (14,96)	1,50 (14,98)	1,51	1,50
Proporción de conc. de H2/C2 (ppm/%m)	3,76	3,75	3,55	3,77
Proporción de conc. de C6/C2 (m/m)	0,01595	0,01724	0,01692	0,01953
Etileno (%mol)	61,02	61,03	61,47	60,84
Isopentano (%mol)	12,29	12,43	12,21	12,09
Nitrógeno (%mol)	26,72	26,35	26,32	26,47
Alimentación de isopentano (kg/h) ((lb/h))	5,45 (12,02)	5,45 (12,01)	5,45	5,45
Presión del reactor (Mpa) ((psig))	349,15	349,12	349,18	349,17
Temperatura del reactor (°C)	85,00	85,00	84,99	85,00
Peso del lecho (kg) ((lbs))	39,9 (87,9)	39,2 (86,5)	39,5 (87,1)	39,4 (86,8)
Nivel del lecho (m) ((ft))	2,05 (6,71)	2,14 (7,01)	2,08 (6,81)	2,18 (7,15)
Conc. de aditivo de continuidad (prod. ppmw)	91,7	103,6	63,2	93,7

## ES 2 918 979 T3

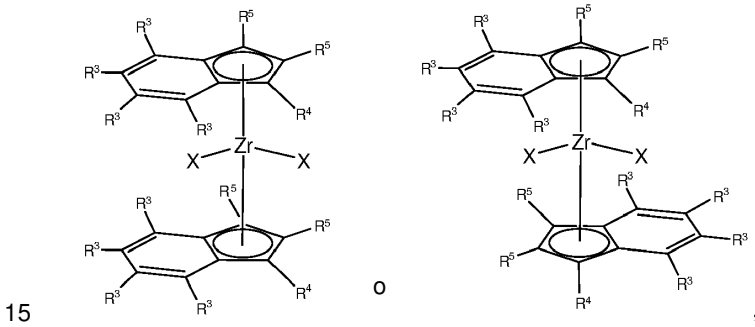
Flujo de disolución de ajuste (g/h)	100,0	150,0	80,0	80,0
Flujo de catalizador de ajuste (g/h)	0,0150	0,0225	0,0120	0,0120
Caudal de cat. en suspensión	7,00	7,00	7,50	5,00
Flujo de IC5 en el tubo interno de cat. en	1,36 (3,00)	1,36 (3,00)	1,37 (3,01)	1,36 (3,00)
Flujo de N <sub>2</sub> en el tubo interno de cat. en suspensión	2,27 (5,00)	2,27 (5,00)	2,27 (5,00)	2,27 (5,00)
Flujo de IC5 en el tubo externo de cat. en	5,45 (12,02)	5,45 (12,01)	5,45	5,45
Flujo de N <sub>2</sub> en el tubo externo de cat. en	2,28 (5,02)	2,28 (5,03)	2,26 (4,99)	2,28 (5,03)
Flujo pleno (kg/h) ((lb/h))	27,1 (59,81)	27,1 (59,74)	30,1	29,6
Índice de fusión (dg/min)	0,602	0,702	0,401	0,287
MI-5 (dg/min)	1,640	1,994	1,183	0,851
Índice de fusión a carga alta (dg/min)	14,6	19,0	13,4	10,8
MFR (HLMI/MI)	24,3	27,1	33,5	37,8
MFR I21/I5	8,9	9,5	11,4	12,7
Densidad (g/cc)	0,9201	0,9234	0,9232	0,9206
Densidad aparente (kg/m <sup>3</sup> ) ((lb/ft <sup>3</sup> ))	485 (30,25)	493 (30,77)	493	519 (32,40)
Densidad aparente vertida (g/cc)	0,4848	0,4930	0,4936	0,5192
Prod. Cat. (eq. matl)	8.178	7.233	11.076	11.200

REIVINDICACIONES

1. Un método de polimerización de olefinas para producir un polímero de poliolefina con una distribución de composición multimodal, que comprende poner en contacto etileno y un comonomero con un sistema catalizador, en donde el sistema catalizador comprende un primer compuesto catalizador y un segundo compuesto catalizador que están co-soportados para formar un sistema catalizador comúnmente soportado, en donde el primer compuesto catalizador comprende un compuesto con la fórmula siguiente:



en donde cada R<sup>1</sup> es independientemente H, un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbilo sustituido, o un grupo heteroátomo; cada R<sup>2</sup> es independientemente H, un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbilo sustituido o un grupo heteroátomo; a y c son ≥ 3; a+b = c+d = 5; al menos un R<sup>1</sup> y el menos un R<sup>2</sup> es un grupo hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido; los grupos R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> adyacentes pueden estar acoplados para formar un anillo; y cada X es independientemente un grupo saliente seleccionado de un grupo hidrocarbilo lábil, hidrocarbilo sustituido o heteroátomo, o un radical divalente que se une a un grupo R<sup>1</sup> o R<sup>2</sup>; y el segundo compuesto catalizador incluye al menos una de las siguientes fórmulas:



en donde cada R<sup>3</sup> es independientemente H, un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbilo sustituido o un grupo heteroátomo; R<sup>4</sup> es un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbilo sustituido o un grupo heteroátomo; cada R<sup>5</sup> es independientemente H, un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbilo sustituido, o un grupo heteroátomo; en donde R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> pueden ser iguales o diferentes; y cada X es independientemente un grupo saliente seleccionado de un grupo hidrocarbilo lábil, hidrocarbilo sustituido o heteroátomo.

2. El método de la reivindicación 1, en donde el valor de la relación de incorporación de comonomero/etileno para el segundo catalizador es inferior a aproximadamente 0,8 del tamaño de la relación de incorporación de comonomero/etileno del primer catalizador.

3. El método de la reivindicación 1, en donde el valor de la relación de incorporación de comonomero/etileno para el segundo catalizador es inferior a aproximadamente 0,25 del tamaño de la relación de incorporación de comonomero/etileno del primer catalizador.

4. El método de la reivindicación 1, que comprende añadir una disolución que comprende un catalizador a una suspensión que comprende otro catalizador.

5. El método de la reivindicación 1, que comprende formar un producto del polímero de poliolefina.

6. El método de la reivindicación 1, que comprende combinar continuamente una suspensión de componente de catalizador con una disolución de componente de catalizador para formar el sistema de catalizador comúnmente soportado.

7. El método de la reivindicación 6, en donde la suspensión de componente catalizador comprende el primer compuesto catalizador y la disolución de componente catalizador comprende el segundo compuesto catalizador.

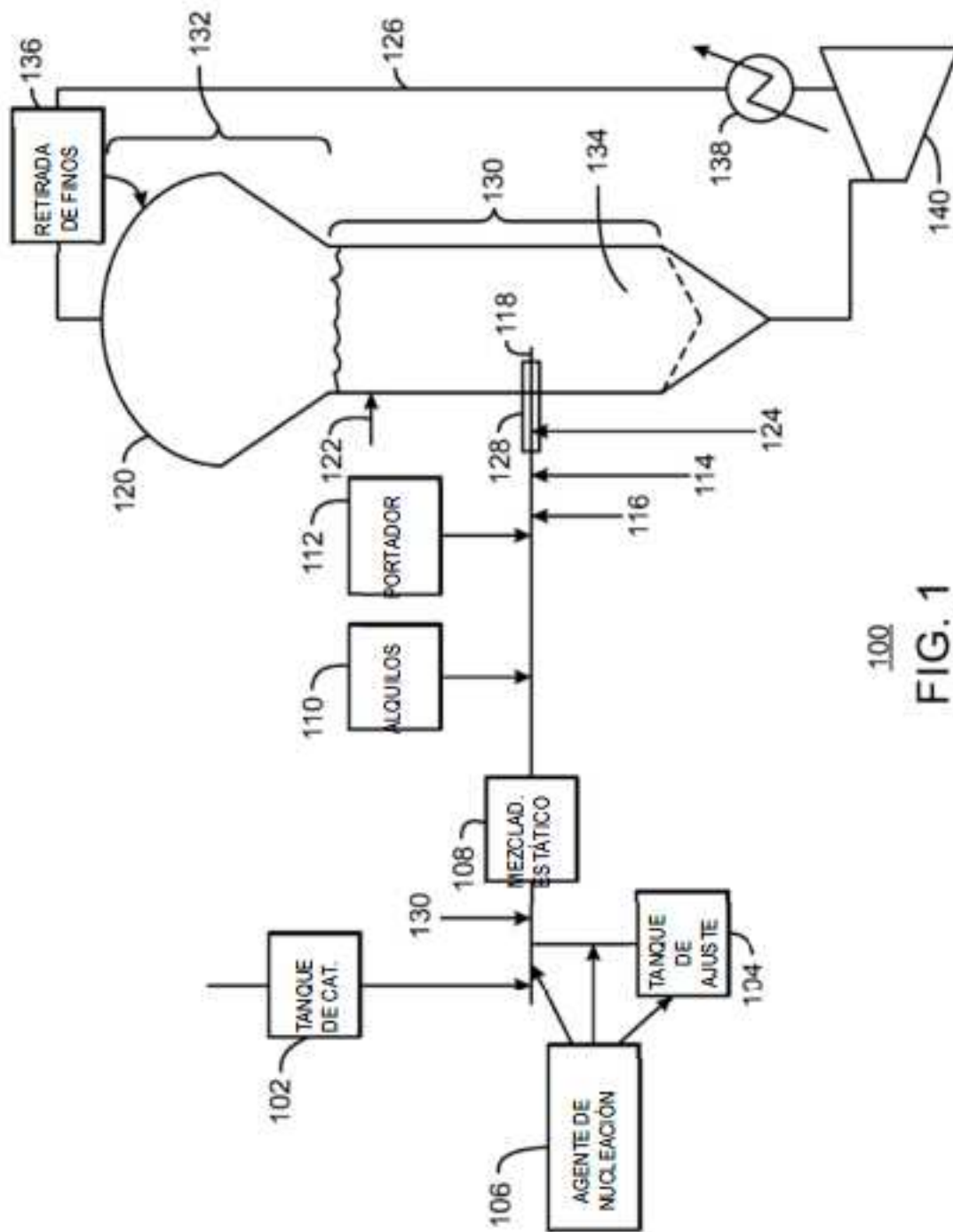
8. El método de la reivindicación 1, que comprende:

medir una muestra del polímero de poliolefina para obtener una propiedad inicial del producto; y

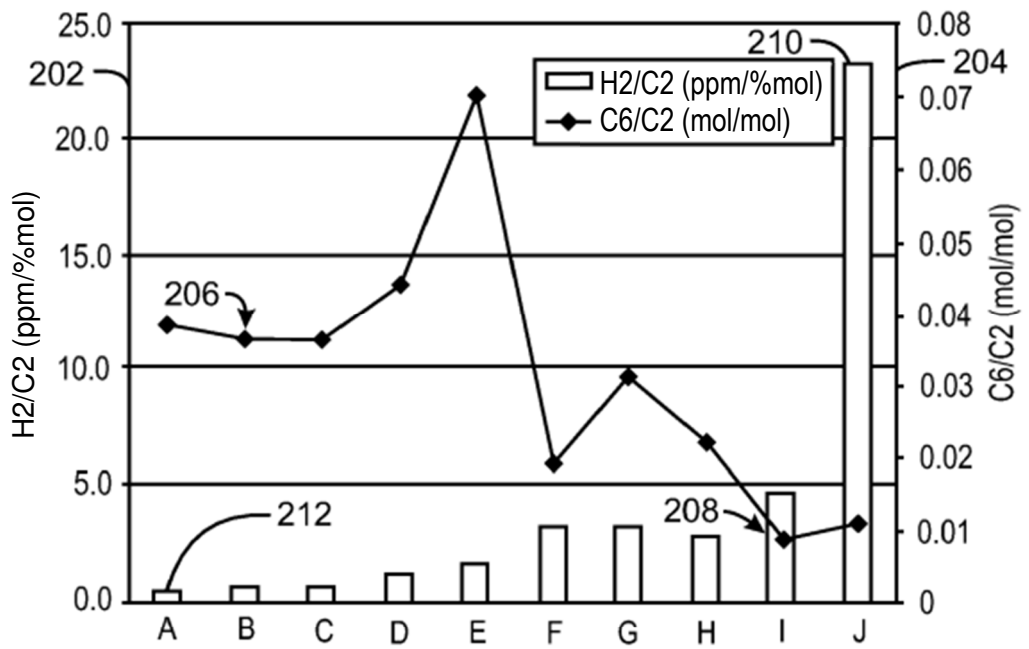
cambiar un parámetro del proceso para obtener una segunda propiedad del producto, basada, al menos en parte, en la propiedad inicial del producto.

9. El método de la reivindicación 8, en donde la medición de una muestra del polímero de poliolefina comprende medir la incorporación de comonomero en función de un peso molecular.

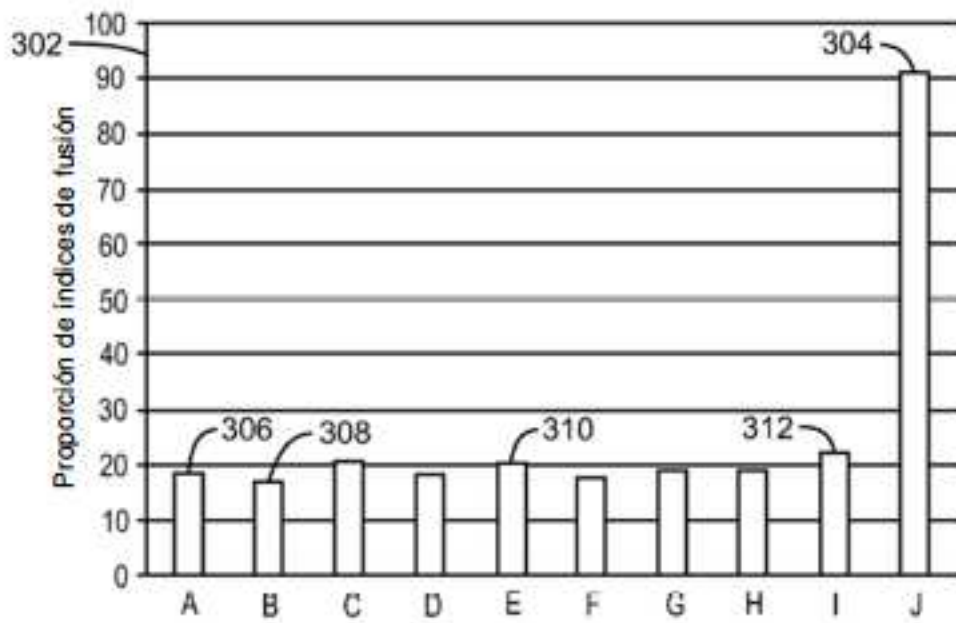
10. El método de la reivindicación 8, en donde la medición de una muestra comprende determinar un índice de flujo, un índice de fusión, una relación de dos índices de fusión, una densidad, una distribución de peso molecular, un contenido de comonómero o cualquier combinación de los mismos.
- 5 11. El método de la reivindicación 8, en donde el cambio de un parámetro de proceso comprende ajustar la cantidad molar de un componente de catalizador que se combina con una suspensión de componente de catalizador.
12. El método de la reivindicación 8, en el que el cambio de un parámetro del proceso comprende ajustar una temperatura del reactor.
13. El método de la reivindicación 8, en donde el cambio de un parámetro de proceso comprende ajustar la presión parcial de etileno.
- 10 14. El método de la reivindicación 1, que comprende ajustar una relación entre el comonómero y el etileno dentro de un reactor de polimerización para controlar una distribución de composición, una distribución de peso molecular, un índice de fusión (I<sub>2</sub>), o una relación de dos índices de fusión, o cualquier combinación de los mismos, del polímero de poliolefina.
- 15 15. El método de la reivindicación 1, que comprende ajustar una relación entre el hidrógeno y el etileno dentro de un reactor de polimerización para controlar una distribución de la composición, una distribución del peso molecular, un índice de fusión (I<sub>2</sub>), o una relación de dos índices de fusión, o cualquier combinación de los mismos, del polímero de poliolefina



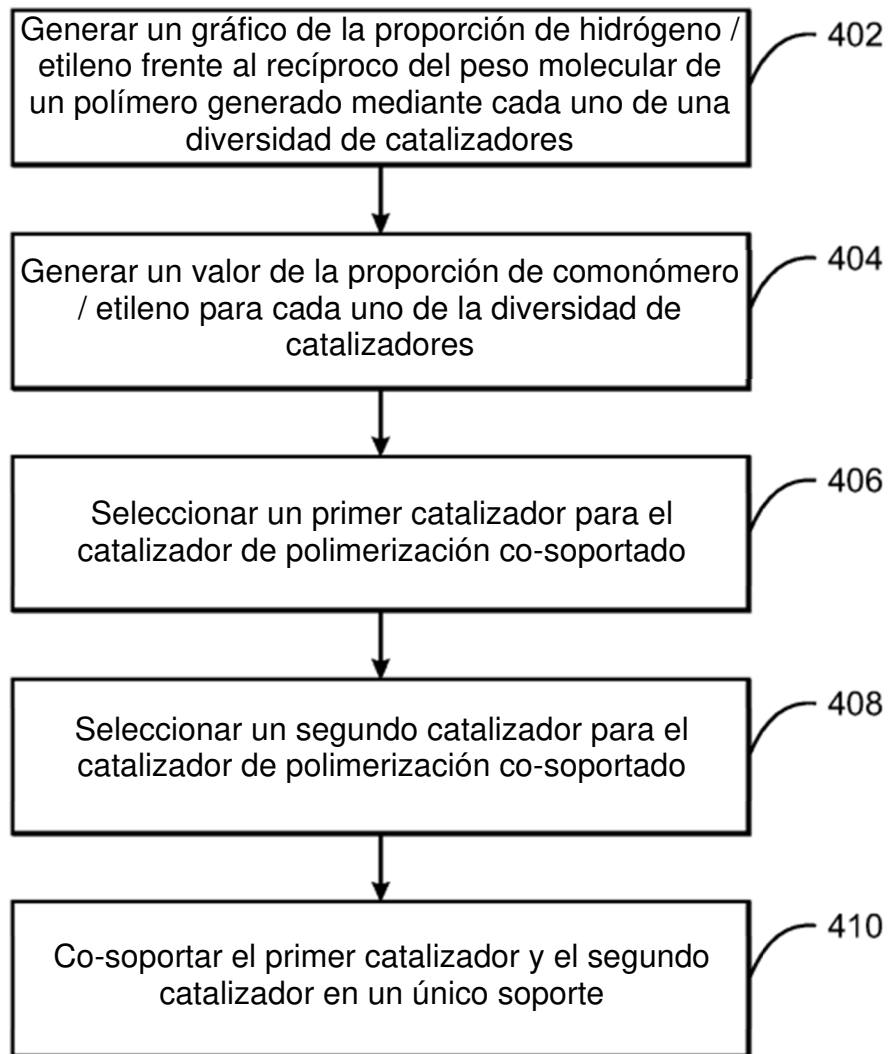
100  
FIG. 1



200  
FIG. 2



300  
FIG. 3



400  
FIG. 4