

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 987 617**

51 Int. Cl.:

C08F 210/16 (2006.01)

C08F 4/659 (2006.01)

C08F 4/6592 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.02.2015** **E 20152885 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.03.2024** **EP 3663323**

54 Título: **Producción de productos de poliolefina**

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 201462087911 P
05.12.2014 US 201462087914 P
05.12.2014 US 201462087905 P
05.12.2014 US 201462088196 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
15.11.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

RIX, FRANCIS C.;
LUE, CHING-TAI;
BOLLER, TIMOTHY M.;
GIESBRECHT, GARTH R. y
HARLAN, C. JEFF

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 987 617 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

Producción de productos de poliolefina

5 **Solicitudes relacionadas**

Esta solicitud reivindica el beneficio de las solicitudes de patente provisionales de Estados Unidos que tienen los siguientes números de serie: n.º de serie 61/938.466, por Ching-Tai Lue y col., presentada el 11 de febrero de 2014 (2014U002.PRV); n.º de serie 61/938.472, por Ching-Tai Lue y col., presentada el 11 de febrero de 2014 (2014U003.PRV); n.º de serie 61/981.291, por Francis C. Rix y col., presentada el 18 de abril de 2014 (2014U010.PRV); n.º de serie 61/985.151, por Francis C. Rix y col., presentada el 28 de abril de 2014 (2014U012.PRV); n.º de serie 62/032.383, por Sun-Chueh Kao y col., presentada el 1 de agosto de 2014 (2014U018.PRV); n.º de serie 62/087.905, por Francis C. Rix y col., presentada el 5 de diciembre de 2014 (2014U035.PRV); n.º de serie 62/088.196, por Daniel P. Zilker, Jr. y col., presentada el 5 de diciembre de 2014 (2014U036.PRV), n.º de serie 62/087.911, por Ching-Tai Lue y col., presentada el 5 de diciembre de 2014 (2014U037.PRV), y n.º de serie 62/087.914, por Francis C. Rix y col., presentada el 5 de diciembre de 2014 (2014U038.PRV).

Antecedentes

20 Jung Dae Kim y col.: "Synthesis of tailor-made polyethylene through the control of polymerization conditions using selectively combined metallocene catalysts in a supported system", Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, vol. 37, n.º 3, 1 de febrero de 1999 (01-02-1999), páginas 331-339, XP055189370, ISSN: 0887-624X, DOI: 10.1002/(SICI)1099-0518(19990201)37:3<331::AID-POLA103.0.CO;2-V se refiere a la adaptación de la distribución de peso molecular (MWD) en la polimerización de etileno mediante la combinación selectiva de diferentes tipos de catalizadores de metaloceno en un único soporte. El documento US 2005/159300 se refiere a composiciones de catalizador que comprenden un primer compuesto de metaloceno, un segundo compuesto de metaloceno, al menos un óxido sólido tratado químicamente y al menos un compuesto de organoaluminio.

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

35 Varias composiciones de catalizadores que contienen un sitio único, por ejemplo, los catalizadores de metaloceno se han usado para preparar copolímeros de polietileno, produciendo copolímeros relativamente homogéneos a buenas tasas de polimerización. A diferencia de las composiciones de catalizadores de Ziegler-Natta tradicionales, las composiciones de catalizador de sitio único, tales como catalizadores de metaloceno, son compuestos catalíticos en donde cada molécula de catalizador contiene uno o sólo unos pocos sitios de polimerización.

40 Los catalizadores de sitio único a menudo producen copolímeros de polietileno que tienen una distribución estrecha de peso molecular. Aunque hay catalizadores de sitio único que pueden producir distribuciones de peso molecular más anchas, estos catalizadores a menudo muestran un estrechamiento de la distribución de peso molecular a medida que aumenta la temperatura de reacción, por ejemplo, para aumentar las tasas de producción. Además, un catalizador de sitio único incorporará a menudo comonómero entre las moléculas del copolímero de polietileno a una velocidad relativamente uniforme. La distribución de peso molecular y la cantidad de incorporación de comonómero se pueden usar para determinar una distribución de la composición.

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

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

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

65 Las resinas que tienen una amplia distribución de la composición ortogonal (BOCD) en la que el comonómero se incorpora predominantemente en las cadenas de alto peso molecular puede conducir a propiedades físicas

mejoradas, por ejemplo, propiedades de tenacidad y resistencia al agrietamiento por estrés ambiental (ESCR). Debido a las propiedades físicas mejoradas de las resinas con distribuciones ortogonales de la composición necesarias para productos comercialmente deseables, existe la necesidad de técnicas controladas para formar copolímeros de polietileno que tengan una amplia distribución ortogonal de la composición.

Resumen

En un primer aspecto de la invención, se proporciona un método para fabricar una poliolefina específica del producto, que comprende:

seleccionar una mezcla de catalizadores basada, al menos en parte, en un mapa de índice de polidispersidad (PDI), en donde el mapa de polidispersidad se genera:

generando una pluralidad de polímeros para al menos dos catalizadores, en donde cada polímero se genera a una relación diferente de hidrógeno a etileno en presencia de cada uno de los al menos dos catalizadores, en donde uno de los al menos dos catalizadores genera un polímero de mayor peso molecular y otro de los al menos dos catalizadores genera un polímero de menor peso molecular;

calculando una fracción en peso del polímero de menor peso molecular (Flmw) y una fracción en peso del polímero de mayor peso molecular (Fhmw) a partir de la cantidad de polímero generado por el primer catalizador en cada relación de hidrógeno a etileno y la cantidad de polímero generado por el segundo catalizador en cada relación de hidrógeno a etileno;

midiendo el peso molecular para cada polímero;

determinando la relación entre el peso molecular promedio en peso de los polímeros generados por cada uno de los al menos dos catalizadores y la relación de hidrógeno a etileno, en donde la relación entre el peso molecular promedio en peso y la relación de hidrógeno a etileno se determina a partir de un ajuste lineal de la ecuación:

$$1/M_w = \text{Intersección} + \text{Pendiente} * (H_2/C_2);$$

calculando un peso molecular promedio en peso para el polímero de mayor peso molecular (h_{mw}) y un peso molecular promedio en peso para el polímero de menor peso molecular (l_{mw}) a partir de la relación del peso molecular promedio en peso y la relación del hidrógeno al etileno; y

generando una familia de curvas de bPDI para polímeros que se prepararían usando una pluralidad de relaciones de una mezcla de los al menos dos catalizadores para cada una de una pluralidad de relaciones de hidrógeno a etileno, que comprende generar una curva de bPDI usando la relación

$$bPDI = [Flmw + Fhmw * (h_{mw}/l_{mw})] * [Flmw * lPDI + Fhmw * hPDI * (l_{mw}/h_{mw})],$$

en donde:

lPDI es la polidispersidad del componente polimérico de menor peso molecular;

hPDI es la polidispersidad del componente polimérico de mayor peso molecular; y

lPDI y hPDI se miden para cada polímero;

seleccionando una relación para la mezcla de catalizadores de los al menos dos catalizadores que genera un polímero que tiene un bPDI que corresponde a un proceso de fabricación de polímeros; y

formando la poliolefina específica del producto usando la mezcla de catalizadores.

También se proporciona un método para seleccionar catalizadores para elaborar una poliolefina específica del producto utilizando un mapa del índice de polidispersidad de la mezcla (bPDI). El método incluye generar una cantidad de polímeros para al menos dos catalizadores, en donde cada polímero se genera a una relación diferente de hidrógeno a etileno. Uno de los catalizadores genera un polímero de mayor peso molecular (h_{mw}) y otro de los al menos dos catalizadores genera un polímero de menor peso molecular (l_{mw}). El peso molecular promedio en peso y el PDI se miden para cada polímero. Se genera la relación entre el peso molecular de los polímeros generados por cada uno de los al menos dos catalizadores y la relación de hidrógeno a etileno. Se genera una familia de curvas de bPDI para polímeros que se prepararían usando una cantidad de relaciones de una mezcla de los al menos dos catalizadores para cada una de una cantidad de relaciones de hidrógeno a etileno. Se selecciona una relación para una mezcla de los catalizadores que genera un polímero que tiene un bPDI que coincide con un proceso de fabricación de polímeros. La relación de los catalizadores se confirma generando un polímero en cada una del número de relaciones de hidrógeno a etileno.

También se proporciona un método para fabricar una poliolefina específica del producto. El método incluye seleccionar una mezcla de catalizadores basada, al menos en parte, en un mapa de índice de polidispersidad (PDI). El mapa de polidispersidad se genera generando una cantidad de polímeros para al menos dos catalizadores, en donde cada polímero se genera a una relación diferente de hidrógeno a etileno. Al menos uno de los catalizadores genera un polímero de mayor peso molecular y otro de los catalizadores genera un polímero de menor peso molecular. El peso molecular se mide para cada polímero. Se determina la relación entre el peso molecular de los polímeros generados por cada uno de los al menos dos catalizadores y la relación de hidrógeno a etileno. Se genera una familia de curvas de bPDI para polímeros que se prepararían usando una cantidad de relaciones de una mezcla de los catalizadores para cada una de una cantidad de relaciones de hidrógeno a etileno. Se selecciona una relación para la mezcla de catalizadores de los al menos dos catalizadores que genera un polímero que tiene un bPDI que coincide con un proceso de fabricación de polímero. La poliolefina específica del producto se genera utilizando la mezcla de catalizadores.

También se proporciona un catalizador de polimerización para formar un copolímero de polietileno. El catalizador de polimerización incluye un soporte de catalizador y una mezcla de al menos dos catalizadores. Los catalizadores se seleccionan generando una cantidad de polímeros para los catalizadores, en donde cada polímero se genera a una relación diferente de hidrógeno a etileno. Uno de los catalizadores genera un polímero con un mayor peso molecular promedio en peso (h_{mw}) y otro de los catalizadores genera un polímero con un menor peso molecular promedio en peso (l_{mw}). La relación de h_{mw} a l_{mw} es mayor que aproximadamente 5,0 a un peso molecular promedio en peso de entre aproximadamente 30.000 y aproximadamente 150.000. El peso molecular se mide para cada polímero y se determina la relación entre el peso molecular de los polímeros generados por cada uno de los al menos dos catalizadores y la relación de hidrógeno a etileno. Se genera una familia de curvas de bPDI para polímeros que se prepararían usando una cantidad de relaciones de una mezcla de los catalizadores para cada una de una cantidad de relaciones de hidrógeno a etileno. Se selecciona una relación para la mezcla de catalizadores de los catalizadores que genera un polímero que tiene un bPDI que coincide con un proceso de fabricación de polímeros.

También se proporciona un catalizador de polimerización para formar un copolímero de polietileno. El catalizador de polimerización incluye un soporte de catalizador y un primer catalizador que está impregnado en el soporte de catalizador, en donde el primer catalizador genera polímeros que tienen una pendiente para un gráfico de H₂/C₂ contra 1/M_w de entre aproximadamente $1,0 \times 10^{-6}$ y aproximadamente $1,5 \times 10^{-6}$, y en donde a una relación C₈/C₂ de entre aproximadamente 0,008 y aproximadamente 0,012. El primer catalizador genera un polímero que tiene un MI de aproximadamente 1,0 dg/10 min, una densidad de aproximadamente 0,92 g/cc y una relación de índice de fusión (MIR) menor que aproximadamente 25. Un segundo catalizador se impregna en el soporte del catalizador con el primer catalizador, en donde el segundo catalizador genera polímeros que tienen una pendiente para un gráfico de H₂/C₂ contra 1/M_w de entre aproximadamente $3,0 \times 10^{-6}$ y aproximadamente 4×10^{-6} , y en donde a una relación C₈/C₂ de entre aproximadamente 0,03 y aproximadamente 0,04, el segundo catalizador genera un polímero que tiene un MI de aproximadamente 1,0 dg/10 min, una densidad de aproximadamente 0,92 g/cc y una relación de índice de fusión (MIR) menor que aproximadamente 25.

Breve descripción de los dibujos

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

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

La Figura 3 es un gráfico de la serie de polímeros de la Figura 2, que muestra la relación de índice de fusión (MIR) de la serie de polímeros fabricados por diferentes catalizadores de metaloceno (MCN).

La Figura 4 es un diagrama de flujo de un método para preparar un catalizador de polimerización soportado conjuntamente.

Las Figuras 5A, 5B y 5C son representaciones logarítmicas de la inversa del peso molecular a la relación H₂/C₂ para cada una de las combinaciones hipotéticas.

Las Figuras 6A, 6B y 6C son representaciones de la respuesta de hidrógeno para cada uno de los catalizadores.

Las Figuras 7A, 7B y 7C son mapas de bPDI generados para polímeros producidos por la mezcla de catalizadores.

La Figura 8 es un diagrama de flujo de proceso de un método para usar un mapa de bPDI para ayudar a formar un polímero.

La Figura 9 es un diagrama de flujo de proceso de un método 900 para seleccionar una mezcla de catalizadores, por ejemplo, en el bloque 802 de la Figura 8.

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, tenacidad y procesabilidad, por ejemplo, controlando las cantidades y tipos de catalizadores presentes en el soporte. Como se describe en las realizaciones en la presente descripción, una selección apropiada de los catalizadores y las relaciones puede usarse 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 ancha ortogonal de la composición (BOCD). Las MWD, SCBD y LCBD se controlarían combinando catalizadores con el peso molecular promedio en peso (M_w) 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 están cosoportados en un único soporte mezclado con un activador, tal como un metilaluminoxano de sílice (SMAO), puede proporcionar una ventaja de coste fabricando el producto en un reactor en lugar de en múltiples reactores. Además, el uso de un único soporte también garantiza el mezclado íntimo de los polímeros y ofrece una operatividad mejorada en relación con la preparación de una mezcla de polímeros de diferentes M_w y densidad independientemente de múltiples catalizadores en un único reactor. Tal como se usa en la presente descripción, un precatalizador es un compuesto catalizador antes de la exposición al activador.

Como ejemplo, para aplicaciones de película de polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), sería deseable preparar un copolímero de etileno y 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 resinas de metaloceno lineales es 2,5 - 3,5. Los estudios de mezcla indican que sería deseable ampliar esta distribución empleando dos catalizadores que proporcionen cada uno pesos moleculares medios diferentes. La razón del M_w 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 comonómeros en un polímero, indicando densidades más bajas 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 de aproximadamente 0,02, o mayor de aproximadamente 0,04, teniendo el componente de HMW una densidad más baja que el componente de LMW. Para dos resinas con M_w de 25 Kg/mol y 125 Kg/mol, la diferencia en densidad requiere aproximadamente 1,5:1 o preferiblemente aproximadamente 2:1, o más preferiblemente aproximadamente 3:1 o más preferiblemente una diferencia de 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 orientación fuerte a la fabricación de películas que desequilibra el desgarro MD/TD y reduce la tenacidad.

Estos factores pueden ajustarse controlando la MWD y la 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 pueden ajustarse añadiendo uno de los componentes a una mezcla de catalizadores en ruta al reactor en un procedimiento denominado "ajuste". La retroalimentación de los datos de propiedad de polímero puede usarse para controlar la cantidad de adición de catalizador. Se conocen los metalocenos (MCN) para ajustar 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 deberían ajustarse bien sobre soportes activadores. Dos parámetros que benefician esto son la solubilidad en los disolventes de alcano y el soporte rápido en la suspensión de catalizador en ruta al reactor. Esto favorece el uso de los MCN para lograr MWD, SCBD y LCBD controladas. En la presente descripción se describen las técnicas para seleccionar catalizadores que pueden usarse para generar composiciones de peso molecular objetivo, que incluyen sistemas poliméricos de BOCD.

Pueden usarse diversos componentes y sistemas de catalizadores para generar los polímeros y las composiciones de peso molecular descritos. Estas se analizan en las secciones a continuación. La primera sección analiza los compuestos catalíticos que se pueden usar en las realizaciones. La segunda sección analiza la generación de suspensiones de catalizadores que pueden usarse para implementar las técnicas descritas. La tercera sección analiza los soportes de catalizador que se pueden usar. La cuarta sección analiza los activadores de catalizadores que pueden usarse. La quinta sección analiza las disoluciones de componentes catalizadores que pueden usarse para añadir catalizadores adicionales en 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 analiza en la séptima sección. El uso de la composición de catalizador para controlar las propiedades del producto se analiza en una octava sección y un proceso de polimerización ilustrativo se analiza en una novena sección. Los ejemplos de la aplicación de los procedimientos examinados se incorporan en una sección décima.

Compuestos catalíticos

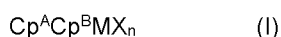
Compuestos catalíticos de metaloceno

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

Los ligandos Cp son uno o más anillos o sistema(s) de anillos, al menos una parte del cual incluye sistemas unidos en π , tales como ligandos cicloalcadienilo y análogos heterocíclicos. El(los) anillo(s) o sistema(s) de anillo típicamente incluyen átomos seleccionados del grupo que consiste en átomos de los Grupos 13 a 16 y, en una realización ilustrativa particular, los átomos que forman los ligandos Cp se seleccionan del grupo que consiste en carbono, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre, fósforo, germanio, boro, aluminio, y combinaciones de los mismos, donde el carbono constituye al menos el 50 % de los miembros del anillo. En una realización ilustrativa más particular, el (los) ligando(s) Cp se selecciona(n) del grupo que consiste en ligandos de ciclopentadienilo sustituidos y no sustituidos y ligandos isolobales a ciclopentadienilo, ejemplos no limitativos de los cuales incluyen ciclopentadienilo, indenilo, fluorenilo y otras estructuras. Los ejemplos no limitativos adicionales de tales ligandos incluyen ciclopentadienilo, ciclopentafenantrenilo, indenilo, bencindenilo, fluorenilo, octahidrofluorenilo, ciclooctatetraenilo, ciclopentaciclododeceno, fenantrindenilo, 3,4-benzofluorenilo, 9-fenilfluorenilo, 8-H-ciclopent[a]acenaftilenilo, 7-H-dibenzofluorenilo, indeno[1,2-9]antreno, tiofenoindenilo, tiofenofluorenilo, versiones hidrogenadas de los mismos (por ejemplo, 4,5,6,7-tetrahidroindenilo, o “H₄ Ind”), versiones sustituidas de los mismos (como se discute y describe con más detalle a continuación), y versiones heterocíclicas de los mismos.

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

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



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

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

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

Como se usa en la presente descripción, y en las reivindicaciones, sustituyentes, o grupos, hidrocarbilo están constituidos por entre 1 y 100 o más átomos de carbono, siendo el resto hidrógeno. Los ejemplos no limitativos de sustituyentes hidrocarbilo incluyen lineales o ramificados o cíclicos: radicales alquilo; radicales alqueno; los radicales alquino; radicales cicloalquilo; radicales arilo; radicales alqueno, o una combinación de los mismos. Los ejemplos no limitativos incluyen metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, ciclopentilo, ciclohexilo; sustituyentes olefinicamente

insaturados que incluyen ligandos terminados en vinilo (por ejemplo but-3-enilo, prop-2-enilo, hex-5-enilo y similares), grupos bencilo o fenilo y similares, incluyendo todos sus isómeros, por ejemplo, butilo terciario, isopropilo y similares.

Como se usa en la presente descripción, y en las reivindicaciones, los sustituyentes, o grupos, hidrocarbilo sustituidos están constituidos por entre 1 y 100 o más átomos de carbono, siendo el resto átomos de hidrógeno, flúor, cloro, bromo, yodo, oxígeno, azufre, nitrógeno, fósforo, boro, silicio, germanio o estaño u otros sistemas de átomos tolerantes a los sistemas de polimerización de olefinas. Los sustituyentes de hidrocarbilo sustituidos son radicales basados en carbono. Los ejemplos no limitativos de sustituyentes hidrocarbilo sustituidos son el radical trifluorometilo, radicales trimetilsilanometilo (Me_3SiCH_2).

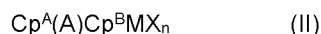
Como se usa en la presente descripción, y en las reivindicaciones, sustituyentes, o grupos, de heteroátomos son radicales flúor, cloro, bromo, yodo, oxígeno, azufre, nitrógeno, fósforo, boro, silicio, germanio o estaño. Pueden ser el átomo de heteroátomo por sí mismo. Además, los sustituyentes de heteroátomos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

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

Cada X en la fórmula (I) anterior y para las fórmulas/estructuras (II) a (Va-d) a continuación se selecciona independientemente del grupo que consiste en: cualquier grupo saliente, en una realización a modo de ejemplo; iones de halógeno, hidruros, alquilos C_1 a C_{12} , alquenilos C_2 a C_{12} , arilos C_6 a C_{12} , alquilarilos C_7 a C_{20} , alcóxilos C_1 a C_{12} , arilóxilos C_6 a C_{16} , alquilarilóxilos C_7 a C_8 , fluoroalquilos C_1 a C_{12} , fluoroarilos C_6 a C_{12} e hidrocarburos que contienen heteroátomos C_1 a C_{12} y sus derivados sustituidos, en una realización a modo de ejemplo más particular; hidruro, iones halógeno, alquilos C_1 a C_6 , alquenilos C_2 a C_6 , alquilarilos C_7 a C_{18} , alcóxilos C_1 a C_6 , arilóxilos C_6 a C_{14} , alquilarilóxilos C_7 a C_{16} , alquilcarboxilos C_1 a C_6 producen un nuevo catalizador de polimerización, alquilcarboxilatos fluorados C_1 a C_6 , arilcarboxilatos C_6 a C_{12} , alquilarilcarboxilatos C_7 a C_{18} , fluoroalquilos C_1 a C_6 , fluoroalquenilos C_2 a C_6 y fluoroalquilarilos C_7 a C_{18} en una realización ilustrativa aún más particular; hidruro, cloruro, fluoruro, metilo, fenilo, fenoxi, benzoxi, tosilo, fluorometilos y fluorofenilos, en una realización a modo de ejemplo aún más particular; alquilos C_1 a C_{12} , alquenilos C_2 a C_{12} , arilos C_6 a C_{12} , alquilarilos C_7 a C_{20} , alquilos C_1 a C_{12} sustituidos, arilos C_6 a C_{12} sustituidos, alquilarilos C_7 a C_{20} sustituidos y alquilos C_1 a C_{12} que contienen heteroátomos, arilos C_1 a C_{12} que contienen heteroátomos y alquilarilos C_1 a C_{12} que contienen heteroátomos, en una realización a modo de ejemplo aún más particular; cloruro, fluoruro, alquilos C_1 a C_6 , alquenilos C_2 a C_6 , alquilarilos C_7 a C_{18} , alquilos C_1 a C_6 halogenados, alquenilos C_2 a C_6 halogenados, y alquilarilos C_7 a C_{18} halogenados, en una realización a modo de ejemplo aún más particular; fluoruro, metilo, etilo, propilo, fenilo, metilfenilo, dimetilfenilo, trimetilfenilo, fluorometilos (mono-, di- y trifluorometilos) y fluorofenilos (mono-, di-, tri-, tetra- y pentafluorofenilos), en una realización a modo de ejemplo aún más particular; y fluoruro, en una realización a modo de ejemplo aún más particular.

Otros ejemplos no limitativos de grupos X incluyen aminas, fosfinas, éteres, carboxilatos, dienos, radicales hidrocarbonados que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, radicales hidrocarbonados fluorados (por ejemplo, $-\text{C}_6\text{F}_5$ (pentafluorofenilo)), alquilcarboxilatos fluorados (por ejemplo, $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{O}^-$), hidruros, iones halógenos y combinaciones de los mismos. Otros ejemplos de ligandos X incluyen grupos alquilo tales como radicales de ciclobutilo, ciclohexilo, metilo, heptilo, toliilo, trifluorometilo, tetrametilmileno, pentametileno, metilideno, metiloxilo, etiloxilo, propoxilo, fenoxilo, bis(N-metilanilida), dimetilamida, dimetilfosfuro y similares. En una realización a modo de ejemplo, dos o más X forman una parte de un anillo o sistema de anillos condensados. En al menos una realización específica, X puede ser un grupo saliente seleccionado del grupo que consiste en iones cloruro, iones bromuro, alquilos C_1 a C_{10} , y alquenilos C_2 a C_{12} , carboxilatos, acetilacetatos y alcóxidos.

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



Estos compuestos puenteados representados por la fórmula (II) se conocen como "metallocenos con puente". Los elementos Cp^A , Cp^B , M, X y n en la estructura (II) son como se han definido anteriormente para la fórmula (I), donde cada ligando Cp

está unido químicamente a M, y (A) se une químicamente a cada Cp. El grupo puente (A) puede incluir grupos hidrocarburo divalentes que contienen al menos un átomo del Grupo 13 a 16, tal como, pero sin limitarse a, al menos uno de un átomo de carbono, oxígeno, nitrógeno, silicio, aluminio, boro, germanio, estaño y combinaciones de los mismos; donde el heteroátomo también puede ser alquilo o arilo C₁ a C₁₂ sustituido para satisfacer la valencia neutra. En al menos una realización específica, el grupo puente (A) también puede incluir grupos R sustituyentes como se definió anteriormente (para la fórmula (I)) que incluyen radicales halógeno y hierro. En al menos una realización específica, el grupo puente (A) puede representarse mediante alquilenos C₁ a C₆, alquilenos C₁ a C₆ sustituidos, oxígeno, azufre, R'₂C=, R'₂Si=, =Si(R')₂Si(R')₂=, R'₂Ge=, y R'P=, donde "=" representa dos enlaces químicos, R' se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidruro, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, halocarbilo, halocarbilo sustituido, organometaloide sustituido con hidrocarbilo, organometaloide sustituido con halocarbilo, boro disustituido, átomos del Grupo 15 disustituidos, átomos del Grupo 16 sustituidos y radical halógeno; y donde dos o más R' pueden unirse para formar un anillo o sistema de anillos. En al menos una realización específica, el compuesto catalítico de metaloceno puenteado de fórmula (II) incluye dos o más grupos puente (A). En una o más realizaciones, (A) puede ser un grupo puente divalente unido tanto a Cp^A como a Cp^B seleccionado del grupo que consiste en hidrocarbilos C₁ a C₂₀ divalentes e hidrocarbonilos C₁ a C₂₀ que contienen heteroátomo, donde los hidrocarbonilos que contienen heteroátomo incluyen de uno a tres heteroátomos.

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

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

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

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

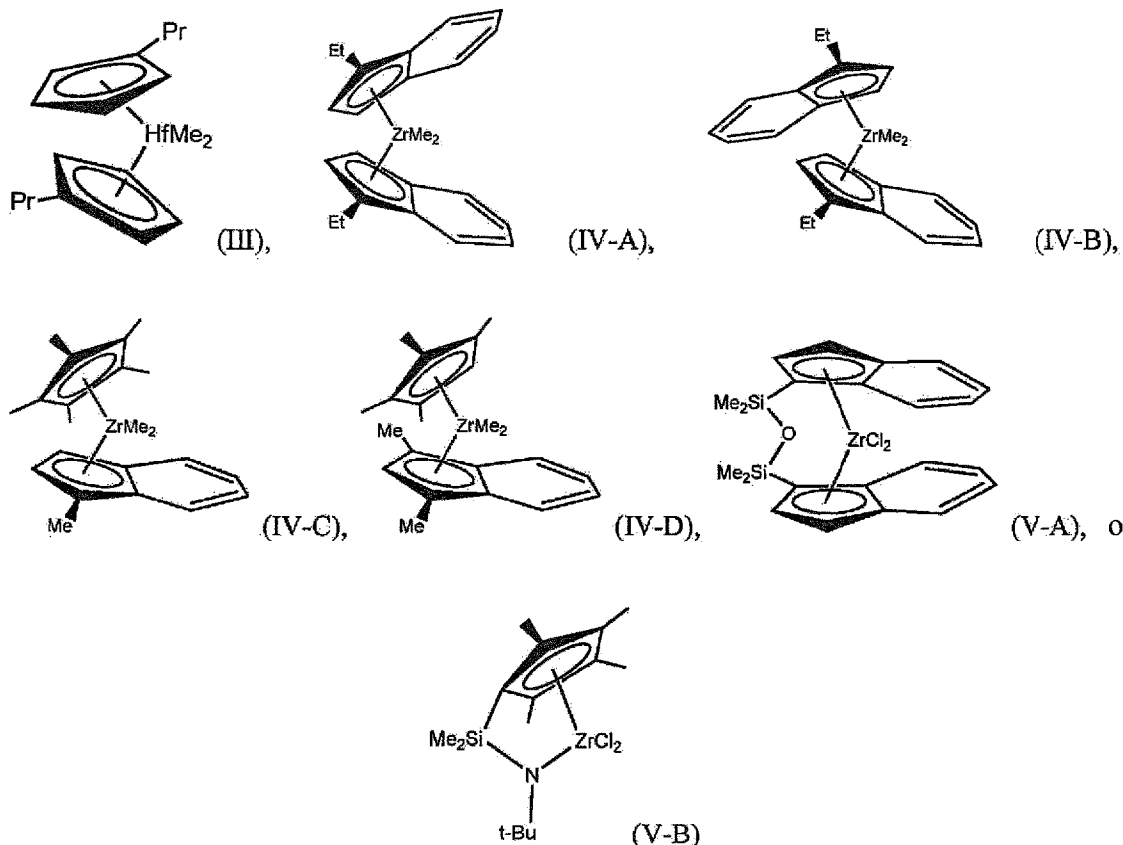
Como se indicó anteriormente, la cantidad del componente de metal de transición del uno o más compuestos catalíticos de metaloceno en el sistema catalítico puede oscilar entre un mínimo de aproximadamente 0,01 % en peso, aproximadamente 0,2 % en peso, aproximadamente 3 % en peso, %, aproximadamente 0,5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

El "compuesto catalítico de metaloceno" puede incluir cualquier combinación de cualquier "realización" analizada y descrita en la presente descripción. Por ejemplo, el compuesto catalítico de metaloceno puede incluir, pero no se limita a, bis(n-propilciclopentadienil)hafnio (CH₃)₂, bis(n-propilciclopentadienil)hafnio F₂, bis(n-propilciclopentadienil)hafnio Cl₂ o bis(n-butil, metil ciclopentadienil)circonio Cl₂ o cualquier combinación de los mismos.

Otros compuestos catalíticos de metalloceno que pueden usarse son catalizadores de geometría restringida soportados (sCGC) que incluyen (a) un complejo iónico, (b) un compuesto de metal de transición, (c) un compuesto organometálico y (d) un material de soporte. En algunas realizaciones, el catalizador de sCGC puede incluir un ion borato. El anión borato está representado por la fórmula $BQ_{4-z}(G_q(T-H)_r)_z]^{d-}$, en donde: B es boro en un estado de valencia de 3; Q se selecciona del grupo que consiste en hidruro, dihidrocarbamilado, haluro, hidrocarbilo, hidrocarbilo y radicales hidrocarbilo sustituidos; z' es un número entero en un intervalo de 1 a 4; G es un radical hidrocarbonado polivalente que tiene r+1 valencias unidas a grupos M' y r (T-H); q es un número entero, 0 o 1; el grupo (T-H) es un radical en donde T incluye O, S, NR o PR, el átomo de O, S, N o P del cual está unido a un átomo de hidrógeno H, en donde R es un radical hidrocarbilo, un radical trihidrocarbilsililo, un radical trihidrocarbilo germilo o hidrógeno; r es un número entero de 1 a 3; y d es 1. Alternativamente, el ion borato puede estar representado por la fórmula $[BQ_{4-z}(G_q(T-M^oR^{C_{x-1}}X^a)_r)]^{d-}$, en donde: B es boro en un estado de valencia de 3; Q se selecciona del grupo que consiste en hidruro, dihidrocarbamilado, haluro, hidrocarbilo, hidrocarbilo y radicales hidrocarbilo sustituidos; z' es un número entero en un intervalo de 1 a 4; G es un radical hidrocarbonado polivalente que tiene r+1 valencias unidas a grupos B y r (T-M^oR^{C_{x-1}}X^a); q es un número entero, 0 o 1; el grupo (T-M^oR^{C_{x-1}}X^a) es un radical en donde T incluye O, S, NR o PR, cuyo átomo de O, S, N o P está unido a M^o, en donde R es un radical hidrocarbilo, un radical trihidrocarbilsililo, un radical trihidrocarbilo germilo o hidrógeno; M^o es un metal o metaloide seleccionado de los Grupos 1-14 de la tabla periódica de los elementos, R^C independientemente de cada aparición es hidrógeno o un grupo que tiene de 1 a 80 átomos distintos de hidrógeno que es hidrocarbilo, hidrocarbilsililo o hidrocarbilsililhidrocarbilo; X^a es un grupo no interferente que tiene de 1 a 100 átomos distintos de hidrógeno que es hidrocarbilo sustituido con halógeno, hidrocarbilo sustituido con hidrocarbamilino, hidrocarbilo sustituido con hidrocarbilo, hidrocarbilo, di(hidrocarbilo)amino, hidrocarbilo o haluro; x es un número entero distinto de cero que puede variar de 1 a un número entero igual a la valencia de M^o; y es cero o un número entero distinto de cero que puede variar de 1 a un número entero igual a 1 menor que la valencia de M^o; y x+y es igual a la valencia de M^o; r es un número entero de 1 a 3; y d es 1. En algunas realizaciones, el ion borato puede ser de las fórmulas descritas anteriormente donde z' es 1 o 2, q es 1, y r es 1.

El sistema catalítico puede incluir otros catalizadores de sitio único tales como catalizadores que contienen el Grupo 15. El sistema catalítico puede incluir uno o más segundos catalizadores además del compuesto catalítico de sitio único tal como catalizadores basados en cromo, catalizadores Ziegler-Natta, uno o más catalizadores de sitio único adicionales tales como metallocenos o catalizadores que contienen el Grupo 15, catalizadores bimetalicos y catalizadores mixtos. El sistema catalítico también puede incluir AlCl₃, cobalto, hierro, paladio o cualquier combinación de los mismos.

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



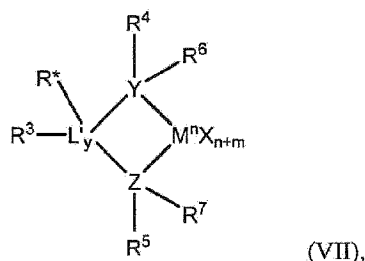
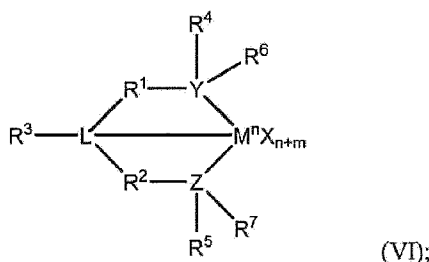
Aunque estos compuestos se muestran con grupos metilo y cloro unidos al metal central, se puede entender que estos grupos pueden ser diferentes sin cambiar el catalizador involucrado. Por ejemplo, cada uno de estos sustituyentes puede ser independientemente un grupo metilo (Me), un grupo cloro (Cl),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

Compuestos catalíticos que contienen Metal y átomo del Grupo 15

El sistema catalítico puede incluir uno o más compuestos catalíticos que contienen metal del Grupo 15, tales como $[(2,3,4,5,6\text{ Me}_5\text{C}_6\text{N})\text{CH}_2\text{CH}_2]_2\text{NHZrBn}_2$, donde Bn es un grupo bencilo. El compuesto que contiene metal del Grupo 15 generalmente incluye un átomo de metal del Grupo 3 a 14, un átomo de metal del Grupo 3 a 7, o un átomo de metal del Grupo 4 a 6. En muchas realizaciones, el compuesto que contiene metal del Grupo 15 incluye un átomo de metal del Grupo 4 unido a al menos un grupo saliente y también unido a al menos dos átomos del Grupo 15, al menos uno de los cuales también está unido a un átomo del Grupo 15 o 16 a través de otro grupo.

En una o más realizaciones, al menos uno de los átomos del Grupo 15 también está unido a un átomo del Grupo 15 o 16 a través de otro grupo que puede ser un grupo hidrocarburo C_1 a C_{20} , un grupo que contiene heteroátomo(s), silicio, germanio, estaño, plomo o fósforo, en donde el átomo del Grupo 15 o 16 también puede estar unido a nada o un hidrógeno, un grupo que contiene átomos del Grupo 14, un halógeno o un grupo que contiene heteroátomo(s), y en donde cada uno de los dos átomos del Grupo 15 también está unido a un grupo cíclico y puede estar opcionalmente unido a hidrógeno, un halógeno, un heteroátomo o un grupo hidrocarbilo, o un grupo que contiene heteroátomo(s).

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

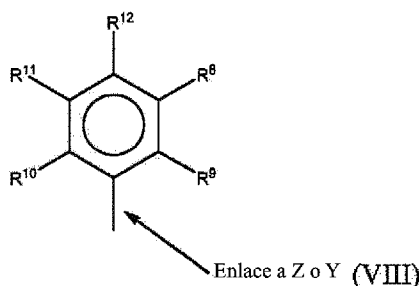


en la que M es un metal de transición del Grupo 3 a 12 o un metal del Grupo 13 o 14 del grupo principal, un metal del Grupo 4, 5 o 6. En muchas realizaciones, M es un metal del Grupo 4, tal como circonio, titanio o hafnio. Cada X es independientemente un grupo saliente, tal como un grupo saliente aniónico. El grupo saliente puede incluir un hidrógeno, un grupo hidrocarbilo, un heteroátomo, un halógeno o un alquilo; y es 0 o 1 (cuando y es 0, el grupo L' está ausente). El término "n" es el estado de oxidación de M. En diversas realizaciones, n es +3, +4 o +5. En muchas realizaciones, n es +4. El término "m" representa la carga formal del ligando YZL o YZL', y es 0, -1, -2 o -3 en diversas realizaciones. En muchas realizaciones, m es -2. L es un elemento del Grupo 15 o 16, tal como nitrógeno; L' es un elemento del Grupo 15 o 16 o un grupo que contiene un átomo del Grupo 14, tal como carbono, silicio o germanio. Y es un elemento del Grupo 15, tal como nitrógeno o fósforo. En muchas realizaciones, Y es nitrógeno. Z es un elemento del Grupo 15, tal como nitrógeno o fósforo. En muchas realizaciones, Z es nitrógeno. R¹ y R² son, independientemente, un grupo hidrocarburo C_1 a C_{20} , un grupo que contiene heteroátomo(s) que tiene hasta veinte átomos de carbono, silicio, germanio, estaño, plomo o fósforo. En muchas realizaciones, R¹ y R² son un grupo alquilo, arilo o aralquilo C_2 a C_{20} , tal como un grupo alquilo C_2 a C_{20} lineal, ramificado o cíclico, o un grupo hidrocarburo C_2 a C_6 . R¹ y R² también pueden estar interconectados entre sí. R³ puede estar ausente o puede ser un grupo hidrocarburo, un hidrógeno, un halógeno, un grupo que contiene heteroátomo(s). En muchas realizaciones, R³ está ausente o es un hidrógeno, o un grupo alquilo lineal, cíclico o ramificado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono. R⁴ y R⁵ son independientemente un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo arilo sustituido, un grupo alquilo cíclico, un grupo alquilo cíclico sustituido, un grupo aralquilo cíclico, un grupo aralquilo cíclico sustituido o un sistema de anillos múltiples, a menudo de hasta 20 átomos de carbono. En muchas realizaciones, R⁴ y R⁵ tienen entre 3 y 10 átomos

de carbono, o son un grupo hidrocarburo C_1 a C_{20} , un grupo arilo C_1 a C_{20} o un grupo aralquilo C_1 a C_{20} , o un grupo que contiene heteroátomo(s). R^4 y R^5 se pueden interconectar entre sí. R^6 y R^7 son independientemente, ausentes, hidrógeno, un grupo alquilo, halógeno, heteroátomo o un grupo hidrocarbilo, tal como un grupo alquilo lineal, cíclico o ramificado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono. En muchas realizaciones, R^6 y R^7 están ausentes. R^* puede estar ausente, o puede ser un hidrógeno, un grupo que contiene átomos del grupo 14, un halógeno o un grupo que contiene heteroátomo.

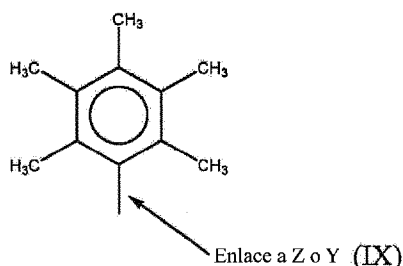
Por “carga formal del ligando YZL o YZL’”, se entiende la carga de todo el ligando sin el metal y los grupos salientes X. Por “ R^1 y R^2 también pueden estar interconectados” se entiende que R^1 y R^2 pueden unirse directamente entre sí o pueden unirse entre sí a través de otros grupos. Por “ R^4 y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

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



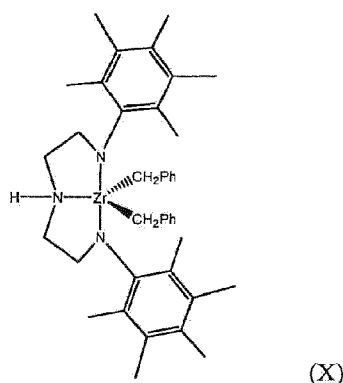
Cuando R^4 y R^5 son como la fórmula VII, R^8 a R^{12} son cada uno independientemente hidrógeno, un grupo alquilo C_1 a C_{40} , un haluro, un heteroátomo, un grupo que contiene heteroátomo(s) que contiene hasta 40 átomos de carbono. En muchas realizaciones, R^8 a R^{12} son un grupo alquilo C_1 a C_{20}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

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



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

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



En la fórmula X, Ph representa fenilo.

Suspensión de catalizador

El sistema de catalizador puede incluir un catalizador o componente catalizador en una suspensión, que puede tener un compuesto catalítico inicial, y un componente catalizador en solución añadido que se añade a la suspensión. La suspensión de componente catalizador inicial puede no tener catalizadores. En este caso, pueden añadirse uno o más catalizadores en disolución a la suspensión para provocar que cada uno sea soportado.

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

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

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

Pueden usarse uno o más diluyentes o portadores para facilitar la combinación de dos o más componentes cualesquiera del sistema catalítico en la suspensión o en la solución del catalizador de equilibrio. Por ejemplo, el compuesto catalizador de sitio único y el activador pueden combinarse juntos en presencia de tolueno u otra mezcla de hidrocarburos o hidrocarburos no reactivos para proporcionar la mezcla de catalizadores. Además de tolueno, otros diluyentes adecuados pueden incluir, pero no se limitan a, etilbenceno, xileno, pentano, hexano, heptano, octano, otros hidrocarburos o cualquier combinación de los mismos. El soporte, ya sea seco o mezclado con tolueno, puede añadirse a continuación a la mezcla de catalizadores o la mezcla de catalizador/activador puede añadirse al soporte.

Soportes de catalizador

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

El soporte puede ser o incluir uno o más óxidos inorgánicos, por ejemplo, de elementos del grupo 2, 3, 4, 5, 13 o 14. El óxido inorgánico puede incluir, pero no se limita a, sílice, alúmina, titania, circonia, boria, óxido de cinc, magnesita o cualquier combinación de los mismos. Las combinaciones ilustrativas de óxidos inorgánicos pueden incluir, pero no se limitan a, alúmina-sílice, sílice-titania, alúmina-sílice-titania, alúmina-circonia, 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 descripción, el soporte es sílice.

Los soportes de sílice disponibles comercialmente adecuados pueden incluir, pero no se limitan a, ES757, ES70, y ES70W disponibles de la empresa PQ Corporation. Los soportes de sílice-alúmina disponibles comercialmente adecuados pueden incluir, pero no se limitan a, SIRAL® 1, SIRAL® 5, SIRAL® 10, SIRAL® 20, SIRAL® 28M, SIRAL® 30, y SIRAL® 40, comercializados por SASOL®. Generalmente, los soportes de catalizadores que comprenden geles de sílice con activadores, tales como metilaluminoxanos (MAO), se usan en los sistemas de ajuste descritos, ya que estos soportes pueden funcionar mejor para el soporte conjunto de catalizadores portados en disolución. Los soportes adecuados también se pueden seleccionar de los materiales Cab-o-sil® comercializados por Cabot Corporation y los materiales de sílice comercializados por Grace Davison Corporation.

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

Activadores del catalizador

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

Por ejemplo, el activador puede incluir un ácido de Lewis o un activador iónico no coordinante o activador ionizante, o cualquier otro compuesto que incluya bases de Lewis, alquilos de aluminio y/o co-catalizadores de tipo convencional. Además de metilaluminoxano (“MAO”) y metilaluminoxano modificado (“MMAO”) mencionados anteriormente, los activadores ilustrativos pueden incluir, pero no se limita a, aluminoxano o aluminoxano modificado, y/o compuestos ionizantes, neutros o iónicos, tales como tetrakis(pentafluorofenil)borato de dimetilnilinio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(3,5-(CF₃)₂fenil)borato de dimetilnilinio, tetrakis(3,5-(CF₃)₂fenil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(perfluoronaftil)borato de dimetilnilinio, tetrakis(pentafluoronaftil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(pentafluorofenil)aluminato de dimetilnilinio, tetrakis(pentafluorofenil)aluminato de trifenilcarbenio, tetrakis(perfluoronaftil) aluminato de trifenilcarbenio, tetrakis(perfluoronaftil)aluminato de dimetilnilinio, tetrakis(perfluoronaftil)aluminato de trifenilcarbenio, un tris(perfluorofenil)boro, un tris(perfluoronaftil)boro, tris(perfluorofenil)aluminio, un tris(perfluoronaftil)aluminio o cualquier combinación de los mismos.

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

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

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

Como se señaló anteriormente, uno o más compuestos de organo-aluminio tales como uno o más compuestos de alquilaluminio pueden usarse junto con los aluminoxanos. Por ejemplo, las especies de alquilaluminio que pueden usarse son etóxido de dietilaluminio, cloruro de dietilaluminio y/o hidruro de diisobutilaluminio. Los ejemplos de

compuestos de trialquilaluminio incluyen, pero no se limitan a, trimetilaluminio, trietilaluminio ("TEAL"), triisobutilaluminio ("TiBAL"), tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio, tripropilaluminio, tributilaluminio y similares.

Soluciones de componentes de catalizador

La disolución de componente catalizador puede incluir sólo un compuesto catalizador o puede incluir un activador además del compuesto catalizador. La solución catalítica utilizada en el proceso de acabado puede prepararse disolviendo el compuesto catalítico y activadores opcionales en un disolvente líquido. El disolvente líquido puede ser un alcano, tal como un alcano de C₅ a C₃₀, o un alcano de C₅ a C₁₀. También se pueden usar alcanos cíclicos tales como ciclohexano y compuestos aromáticos tales como tolueno. Además, se puede usar aceite mineral como disolvente. La solución empleada debería ser líquida en las condiciones de polimerización y relativamente inerte. En una realización, el líquido utilizado en la solución de compuesto catalítico es diferente del diluyente usado en la suspensión del componente catalizador. En otra realización, el líquido utilizado en la solución de compuesto catalítico es el mismo que el diluyente usado en la solución del componente catalizador.

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

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

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

Agentes de continuidad aditiva/control estático

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

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

Cualquiera de los agentes de control mencionados anteriormente, así como las sales metálicas de carboxilato e incluidos los productos químicos y composiciones enumerados como agentes antiestáticos se pueden emplear solos o en combinación como un agente de control. Por ejemplo, la sal metálica de carboxilato puede combinarse con un agente de control que contiene amina (por ejemplo, una sal metálica de carboxilato con cualquier miembro de la familia que pertenece a la familia de productos KEMAMINE® (comercializado por Crompton Corporation) o ATMER® (comercializado por ICI Americas Inc.).

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



en la que n puede ser de aproximadamente 10 a aproximadamente 10.000. Las polietileniminas pueden ser lineales, ramificadas o hiperramificadas (por ejemplo, formando estructuras poliméricas dendríticas o arborescentes). Pueden ser un homopolímero o copolímero de etilenimina o mezclas de los mismos (denominadas polietilenimina(s) a continuación). Aunque polímeros lineales representados por la fórmula química $-[CH_2-CH_2-NH]-$ pueden usarse

como polietilenimina, también pueden usarse materiales que tienen ramificaciones primarias, secundarias y terciarias. La polietilenimina comercial puede ser un compuesto que tiene ramificaciones del polímero de etilenimina. Las polietileniminas adecuadas están disponibles comercialmente de la empresa BASF Corporation bajo el nombre comercial Lupasol. Estos compuestos pueden prepararse como una amplia gama de pesos moleculares y actividades de productos. Los ejemplos de polietileniminas comerciales vendidas por la empresa BASF adecuadas para su uso en la presente invención incluyen, pero no se limitan a, Lupasol FG y Lupasol WF. Otro aditivo de continuidad útil puede incluir una mezcla de diestearato de aluminio y un compuesto de tipo amina etoxilado, por ejemplo, IRGASTAT AS-990, comercializado por Huntsman (anteriormente Ciba Specialty Chemicals). La mezcla de diestearato de aluminio y compuesto de tipo amina etoxilado puede suspenderse en aceite mineral por ejemplo, Hydrobrite 380. Por ejemplo, la mezcla de diestearato de aluminio y un compuesto de tipo amina etoxilado se puede suspender en aceite mineral para tener una concentración total de suspensión que varía de aproximadamente el 5 % en peso a aproximadamente el 50 % en peso o de aproximadamente el 10 % en peso a aproximadamente el 40 % en peso, o de aproximadamente el 15 % en peso a aproximadamente el 30 % en peso.

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

Reactor de polimerización en fase gaseosa

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

La suspensión y la disolución del componente catalizador pueden mezclarse en línea. Por ejemplo, la disolución y la suspensión pueden mezclarse utilizando una mezcladora 108 estática o un recipiente de agitación (no mostrado). El mezclado 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 al activador soportado originalmente presente en la suspensión. La combinación forma una dispersión uniforme de compuestos catalizadores en el activador soportado que forma la composición de catalizadores. El intervalo 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.

Cuando se combinan los catalizadores, el activador y el soporte opcional o cocatalizadores adicionales en los disolventes de hidrocarburos 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 min. Los tiempos más cortos son más efectivos, ya que el nuevo catalizador está listo antes de introducirse en el reactor, proporcionando el potencial para velocidades de flujo más rápidas.

En otra realización, un alquilo de aluminio, un alquilo de aluminio etoxilado, un aluminóxano, un agente antiestático o un activador de borato, tal como un alquil C₁ a C₁₅ aluminio (por ejemplo, tri-isobutil-aluminio, trimetil-aluminio o similares), un alquil C₁ a C₁₅ aluminio etoxilado o metilaluminóxano, etilaluminóxano, isobutilaluminóxano, aluminóxano 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 aluminóxanos pueden añadirse desde un recipiente 110 de alquilo directamente a la combinación de la disolución y la suspensión, o pueden añadirse mediante una corriente de portador de alcano (tal como isopentano, hexano, heptano y u octano) adicional, por ejemplo, desde un recipiente 112 de hidrocarburo. Los alquilos, agentes antiestáticos, activadores de borato y/o aluminóxanos adicionales pueden estar presentes en hasta aproximadamente 500 ppm, a de aproximadamente 1 a aproximadamente 300 ppm, a de 10 a aproximadamente 300 ppm, o a de aproximadamente 10 a aproximadamente 100 ppm. Las corrientes de portador que pueden usarse incluyen isopentano y/o hexano, entre otros. El portador se puede añadir a la mezcla de la suspensión y la solución, típicamente a una velocidad de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 27 kg/h (60 lbs/h) o mayor, dependiendo del

tamaño del reactor. De manera similar, un gas 114 portador, tal como nitrógeno, argón, etano, propano y similares, puede añadirse en línea a la mezcla de la suspensión y la disolución. Típicamente, el gas portador puede añadirse a una velocidad de 0,4 a 45 kg/h (de aproximadamente 1 a aproximadamente 100 lb/h), o de 5 a 23 kg/h (de aproximadamente 1 a aproximadamente 50 lb/h), o de 0,4 a 11 kg/h (de aproximadamente 1 a aproximadamente 25 lb/h).

En otra realización, se introduce una corriente de portador líquida en la combinación de la disolución y la suspensión que se mueve en una dirección hacia abajo. La mezcla de la disolución, la suspensión y la corriente de portador líquida se puede hacer pasar a través de una mezcladora o longitud de tubo para mezclar antes de ponerse en contacto con una corriente de portador gaseosa.

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

Cuando se usa un catalizador de metalloceno u otro catalizador similar en el reactor de fase gaseosa, puede añadirse oxígeno o fluorobenceno al reactor 120 directamente o a la corriente 124 de gas para controlar la tasa de polimerización. Por tanto, cuando se usa un catalizador de metalloceno (que es sensible a oxígeno o fluorobenceno) en combinación con otro catalizador (que no es sensible al oxígeno) en un reactor de fase gaseosa, puede usarse oxígeno para modificar la velocidad de polimerización de metalloceno en relación con la tasa de polimerización del otro catalizador. Un ejemplo de una combinación de catalizadores de este tipo es dicloruro de bis(n-propilciclopentadienil)circonio y $[(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{NCH}_2\text{CH}_2]_2\text{NHZrBn}_2$, donde Me es dicloruro de bis(indenil)circonio o metilo y $[(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{NCH}_2\text{CH}_2]_2\text{NHHfBn}_2$, donde Me es metilo. Por ejemplo, si la concentración de oxígeno en la alimentación de nitrógeno se altera de 0,1 ppm a 0,5 ppm, se producirá significativamente menos polímero a partir del bisindenil ZrCl_2 y se aumentará la cantidad relativa de polímero producido a partir del $[(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{NCH}_2\text{CH}_2]_2\text{NHHfBn}_2$. Puede añadirse agua o dióxido de carbono a reactores de polimerización de fase gaseosa, por ejemplo, para fines similares. En una realización, la temperatura de contacto de la suspensión y la solución 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 limitativo, ya que pueden incluirse soluciones y suspensiones adicionales. Por ejemplo, una suspensión puede combinarse con dos o más disoluciones que tengan los mismos o diferentes compuestos catalizadores y/o activadores. De manera similar, la disolución puede combinarse con dos o más suspensiones que tengan cada una los mismos o diferentes soportes, y los mismos o diferentes compuestos catalizadores y/o activadores. De manera similar, dos o más suspensiones combinadas con dos o más disoluciones, preferiblemente en línea, en 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 de los catalizadores en la suspensión, se combinan independientemente cada una, en línea, con la suspensión.

Uso de la composición de catalizadores para controlar las propiedades del producto

Las propiedades del polímero de producto pueden controlarse ajustando la programación, la temperatura, las concentraciones y la secuencia del mezclado de la disolución, la suspensión y cualquier material opcional añadido (agentes de nucleación, compuestos catalizadores, activadores, etc.) descritos anteriormente. La MWD, la distribución de la composición, el índice de fusión, la cantidad relativa de polímero producido por cada catalizador y otras propiedades del polímero producido también se pueden cambiar modificando los parámetros del proceso. Se puede ajustar cualquier número de parámetros del proceso, incluida la modificación de la concentración de hidrógeno en el sistema de polimerización, el cambio de la cantidad 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 relación relativa del catalizador en el procedimiento de polimerización (y opcionalmente ajustar sus caudales de alimentación individuales para mantener un nivel de producción de resina estacionaria o constante). Las concentraciones de reactivos en el reactor 120 pueden ajustarse cambiando la cantidad de líquido o gas que se extrae o purga del procedimiento, cambiando la cantidad y/o composición de un líquido recuperado y/o un gas recuperado devuelto al procedimiento de polimerización, en donde el líquido recuperado o el gas recuperado pueden recuperarse del polímero descargado del procedimiento de polimerización. Otros parámetros de concentración que pueden ajustarse incluyen cambiar la temperatura de polimerización, cambiar la presión parcial de etileno en el proceso de polimerización, cambiar la razón de etileno a comonomero en el proceso de polimerización, cambiar la razón de activador a metal de transición en la secuencia de activación. Los parámetros dependientes del tiempo pueden ajustarse, tales como cambiar los caudales de alimentación relativos de la suspensión o disolución, cambiar el tiempo de mezclado, la temperatura y/o el grado de mezclado de la suspensión y la disolución en línea, añadir

diferentes tipos de compuestos activadores al procedimiento de polimerización, y añadir oxígeno o fluorobenceno u otro veneno del catalizador al procedimiento de polimerización. Cualquier combinación de estos ajustes puede usarse para controlar las propiedades del producto polimérico final.

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

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

25 Sin pretender imponer ninguna limitación de tipo teórico, se cree que los procedimientos descritos en la presente descripción inmovilizan el compuesto catalítico en solución en y sobre un soporte, preferiblemente un activador soportado. Las técnicas de inmovilización en línea descritas en la presente descripción dan como resultado preferiblemente un sistema de catalizadores soportados que cuando se introduce en el reactor proporciona propiedades de polímero adecuadas, con morfología de partícula, densidad aparente o actividades de catalizador superiores apropiadas y sin la necesidad de un equipo adicional para introducir la disolución de compuesto catalizador en un reactor, particularmente un reactor de fase gaseosa o un reactor de fase en suspensión.

Procedimientos de polimerización

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

40 Los términos “polietileno” y “copolímero de polietileno” se refieren a un polímero que tiene al menos el 50 % en peso de unidades derivadas de etileno. En diversas realizaciones, el polietileno puede tener al menos el 70 % en peso de unidades derivadas de etileno, al menos el 80 % en peso de unidades derivadas de etileno, al menos el 90 % en peso de unidades derivadas de etileno, al menos el 95 % en peso de unidades derivadas de etileno, o al menos el 100 % en peso de unidades derivadas de etileno. El polietileno puede, por lo tanto, ser un homopolímero o un copolímero, incluido un terpolímero, que tiene una o más unidades monoméricas diferentes. Como se describe en la presente descripción, un polietileno puede incluir, por ejemplo, al menos una o más de otras olefinas o comonomeros. Los comonomeros adecuados pueden contener de 3 a 16 átomos de carbono, de 3 a 12 átomos de carbono, de 4 a 10 átomos de carbono y de 4 a 8 átomos de carbono. Los ejemplos de comonomeros incluyen, pero no se limitan a, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 4-metilpent-1-eno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-hexadeceno y similares. Además, se pueden añadir pequeñas cantidades de monómeros de dieno, tales como 1,7-octadieno a la polimerización para ajustar las propiedades del polímero.

55 Con referencia nuevamente a la figura 1, el reactor 120 de lecho fluidizado puede incluir una zona 130 de reacción y una zona 132 de reducción de velocidad. La zona 130 de reacción puede incluir un lecho 134 que incluye partículas de polímero en crecimiento, partículas de polímero formadas y una pequeña cantidad de partículas de catalizador fluidificadas por el flujo continuo del monómero gaseoso y el diluyente para eliminar el calor de polimerización a través de la zona de reacción. Opcionalmente, algunos de los gases 124 recirculados pueden enfriarse y comprimirse 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. Se puede determinar fácilmente una tasa adecuada de flujo de gas mediante experimentación. La presencia de monómero gaseoso a la corriente de gas circulante puede ser a una tasa igual a la tasa a la que el producto de polímero particulado y el monómero asociado con el mismo se retira del reactor y la composición del gas que pasa a través del reactor se puede ajustar para mantener una composición gaseosa esencialmente en estado estacionario dentro de la zona de reacción. El gas que sale de la zona 130 de reacción puede hacerse pasar a la zona 132 de reducción de velocidad donde las partículas arrastradas se eliminan, por ejemplo, ralentizando y cayendo a la zona 130 de reacción. Si se desea, las partículas arrastradas y el polvo más finos pueden eliminarse en un sistema 136 de separación, tal como un ciclón y/o filtro de partículas finas. El gas 124

puede hacerse pasar a través de un intercambiador 138 de calor donde puede eliminarse al menos una parte del calor de polimerización. El gas puede entonces comprimirse en un compresor 140 y devolverse a la zona 130 de reacción.

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

El gas hidrógeno se puede usar en la polimerización de olefinas para controlar las propiedades finales de la poliolefina. Usando ciertos sistemas catalíticos, las concentraciones crecientes (presiones parciales) de hidrógeno pueden aumentar el índice de flujo (FI) del copolímero de polietileno generado. Por lo tanto, el índice de flujo puede verse influenciado por la concentración de hidrógeno. La cantidad de hidrógeno en la polimerización puede expresarse como una relación molar en relación con el monómero polimerizable total, por ejemplo, etileno, o una mezcla de etileno y hexeno o propileno.

La cantidad de hidrógeno usada en el proceso de polimerización puede ser una cantidad necesaria para lograr el índice de flujo deseado de la resina de poliolefina final. Por ejemplo, la relación molar de hidrógeno con respecto a monómero total (H_2 :monómero) puede ser mayor de aproximadamente 0,0001, mayor de aproximadamente 0,0005 o mayor de aproximadamente 0,001. Además, la relación molar de hidrógeno con respecto a monómero total (H_2 :monómero) puede ser de menos de aproximadamente 10, menos de aproximadamente 5, menos de aproximadamente 3, y menos de aproximadamente 0,10. Un intervalo deseable para la relación molar de hidrógeno a monómero puede incluir cualquier combinación de cualquier límite de relación molar superior con cualquier límite de relación molar inferior descrito en la presente descripción. Expresado de otra manera, la cantidad de hidrógeno en el reactor en cualquier momento puede variar hasta aproximadamente 5000 ppm, hasta aproximadamente 4000 ppm en otra realización, hasta aproximadamente 3000 ppm, o entre aproximadamente 50 ppm y 5000 ppm, o entre aproximadamente 50 ppm y 2000 ppm en otra realización. La cantidad de hidrógeno en el reactor puede variar desde un mínimo de aproximadamente 1 ppm, aproximadamente 50 ppm, o aproximadamente 100 ppm hasta un máximo de aproximadamente 400 ppm, aproximadamente 800 ppm, aproximadamente 1000 ppm, aproximadamente 1500 ppm, o aproximadamente 2000 ppm. Además, la relación de hidrógeno con respecto a monómero total (H_2 :monómero) puede ser de aproximadamente 0,00001:1 a aproximadamente 2:1, de aproximadamente 0,005:1 a aproximadamente 1,5:1, o de aproximadamente 0,0001:1 a aproximadamente 1:1. La una o más presiones del reactor en un proceso de fase gaseosa (ya sea una etapa única o dos o más etapas) pueden variar de 690 kPa (100 psig) a 3448 kPa (500 psig), en el intervalo de 1379 kPa (200 psig) a 2759 kPa (400 psig), o en el intervalo de 1724 kPa (250 psig) a 2414 kPa (350 psig).

El reactor de fase gaseosa puede ser capaz de producir de aproximadamente 10 kg de polímero por hora (25 lb/h) a aproximadamente 90 900 kg/h (200 000 libras/h), o mayor, y mayor que aproximadamente 455 kg/h (1000 lb/h), mayor que aproximadamente 4540 kg/h (10 000 lb/h), mayor que aproximadamente 11 300 kg/h (25 000 lb/h), mayor que aproximadamente 15 900 kg/h (35 000 lb/h), y mayor que aproximadamente 22 700 kg/h (50 000 libras/hora) y de aproximadamente 29 000 kg/h (65 000 lb/h) a aproximadamente 45 500 kg/h (100 000 lb/h).

Como se señaló, también se puede usar en las realizaciones un proceso de polimerización en suspensión. Un proceso de polimerización en suspensión usa generalmente presiones en el intervalo de desde aproximadamente 101 kPa (1 atmósfera) hasta aproximadamente 5.070 kPa (50 atmósferas) o mayor, y temperaturas en el intervalo de desde aproximadamente 0 °C hasta aproximadamente 120 °C, y más particularmente desde aproximadamente 30 °C hasta aproximadamente 100 °C. En una polimerización en suspensión, puede formarse una suspensión de polímero particulado sólido en un medio diluyente de polimerización líquido al que puede añadirse etileno, comonómeros e hidrógeno junto con el catalizador. La suspensión que incluye diluyente puede retirarse de manera intermitente o continua del reactor donde los componentes volátiles se separan del polímero y se reciclan, opcionalmente después de una destilación, al reactor. El diluyente líquido empleado en el medio de polimerización puede ser un alcano que tiene de 3 a 7 átomos de carbono, tal como, por ejemplo, un alcano ramificado. El medio empleado debería ser líquido en las condiciones de polimerización y relativamente inerte. Cuando se usa un medio de propano, el proceso debería funcionar por encima de la temperatura y presión críticas del diluyente de reacción. En una realización, puede emplearse un medio de hexano, isopentano o isobutano. La suspensión se puede hacer circular en un sistema de bucle continuo.

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

La densidad puede determinarse según la norma ASTM D-792. La densidad se expresa como gramos por centímetro cúbico (g/cm^3) a menos que se indique lo contrario. El polietileno puede tener una densidad que varía entre un mínimo de aproximadamente 0,89 g/cm^3 , aproximadamente 0,90 g/cm^3 , o aproximadamente 0,91 g/cm^3 y

un máximo de aproximadamente 0,95 g/cm³, aproximadamente 0,96 g/cm³ o aproximadamente 0,97 g/cm³. El polietileno puede tener una densidad aparente, medida según ASTM D1895 método B, de aproximadamente 0,25 g/cm³ a aproximadamente 0,5 g/cm³. Por ejemplo, la densidad aparente del polietileno puede variar desde un mínimo de aproximadamente 0,30 g/cm³, aproximadamente 0,32 g/cm³, o aproximadamente 0,33 g/cm³ hasta un máximo de aproximadamente 0,40 g/cm³, aproximadamente 0,44 g/cm³, o aproximadamente 0,48 g/cm³.

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

Ejemplos

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

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

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

Puede añadirse hidrógeno a las reacciones de polímero para controlar el peso molecular. El hidrógeno actúa como agente de terminación de cadena, reemplazando esencialmente una molécula de monómero o comonomero en la reacción. Esto detiene la formación de una cadena polimérica actual y permite comenzar una nueva cadena polimérica.

Incorporación del comonomero del sistema catalítico frente al control de MWD, resultados del reactor de fase gaseosa de seis pulgadas

Experimentos de polimerización en un reactor de fase gaseosa de 6 pulgadas de diámetro

Los catalizadores A-J que se muestran en la Tabla 1 se prepararon como se describe en la presente descripción. Todos los catalizadores preparados se tamizaron en un reactor de lecho fluidizado equipado con dispositivos para el control de temperatura, equipo de alimentación o inyección de catalizador, analizador de cromatógrafo de gases (GC) para monitorizar y controlar las alimentaciones de monómero y comonomero gaseoso y equipo para muestreo y recogida de polímero. El reactor consistía en una sección de lecho de 15,24 cm (6 pulg.) de diámetro que aumentaba a 25,4 cm (10 pulg.) 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 en la presente descripción es 1-hexeno. Los parámetros de polimerización se resumen en la Tabla 1 a continuación y se representan en las Figuras 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 el gas de reciclaje a través de la zona de reacción a una velocidad de gas superficial de 0,3 a 0,6 m/s (1-2 pies/s). El reactor se hizo funcionar a una temperatura de 79 °C (175 °F) y una presión total de 2274 kPa (300 psig) manométricos incluyendo 35 % en moles de etileno.

Tabla 1: Experimentos de polimerización en un reactor de fase gaseosa de 6 pulgadas de diámetro

	Metaloceno	Relación de alimentación C6 / C2 (g / g)	[H2] / C2 (ppm / % en moles)	C6 / C2 (mol / mol)	Densidad (g / mL)	MI = I2 (g/10 min)	MIR (I21 / I2)
A	(CpMe ₅)(1-MeInd) ZrCl ₂	0,096	0,4	0,038	0,928	1,84	18,5

	Metaloceno	Relación de alimentación C6 / C2 (g / g)	[H2] / C2 (ppm / % en moles)	C6 / C2 (mol / mol)	Densidad (g /mL)	MI = I2 (g/10 min)	MIR (I21 / I2)
B	(1-EtInd)2ZrCl2	0,115	0,7	0,036	0,923	2,58	17,2
C	(Me4Cp)1-MeIndZrCl2	0,104	0,7	0,036	0,922	1,05	20,5
D	(1-MeInd)2ZrCl2	0,132	1,2	0,044	0,92	1,62	18,3
E	(Me4Cp)(1,3-Me2Ind) ZrCl2	0,151	1,7	0,07	0,921	1,19	20,1
F	(1-Bu, 3-MeCp)ZrCl2	0,086	3,3	0,019	0,917	1,1	17,4
G	(Me4PrCp)MeCpZrCl2	0,094	3,4	0,031	0,918	1,1	18,5
H	(Me4Cp)PrCpZrCl2	0,083	3,0	0,022	0,919	0,95	18,6
I	(PrCp)2HfF2	0,078	4,8	0,009	0,917	0,79	21,8
J	(CH2)3Si(CpMe4)CpZrCl2	0,083	23,4	0,011	0,92	0,66	90,3

La Figura 2 es un gráfico 200 de una serie de polímeros que se prepararon para probar las capacidades relativas de una serie de catalizadores de metaloceno para preparar una resina que tiene aproximadamente un índice de fusión (MI) de 1 y una densidad (D) de aproximadamente 0,92. Las polimerizaciones se realizaron en el reactor de fase gaseosa continua (LGPR) de seis pulgadas de diámetro descrito en la presente descripción. El eje 202 izquierdo representa las relaciones de fase gaseosa de hidrógeno a monómero de etileno (H₂/C₂) usadas para lograr las propiedades objetivo, en unidades de partes por millón (mol) de H₂ por % en moles de C₂ (ppm/% en moles). El eje derecho 204 representa la relación de comonómero a etileno (C₆/C₂) utilizada para lograr las propiedades objetivo, en unidades de mol por mol.

La comparación de los niveles de C₆/C₂ utilizados para lograr los objetivos de propiedad indica las capacidades relativas de los catalizadores para incorporar comonómero. Por ejemplo, la comparación del nivel C₆/C₂ 206 para (1-EtInd)₂ZrCl₂ (B) con el nivel C₆/C₂ 208 para (PrCp)₂HfF₂ (I) da una relación de aproximadamente 36/9 o aproximadamente cuatro. Esto indica que para una relación de gas C₆/C₂ dada, un polímero preparado con (PrCp)₂HfF₂ tendrá aproximadamente cuatro veces las ramificaciones de cadena corta (SCB) de un polímero preparado usando (1-EtInd)₂ZrCl₂. Estos datos son útiles para controlar distribuciones de composición de polímeros preparados como mezclas in situ usando mezclas de catalizadores, por ejemplo, como catalizadores soportados conjuntamente sobre un único soporte. Los datos también son útiles para determinar qué catalizadores deben combinarse para tener una distribución de composición que contenga componentes ricos en comonómero (baja densidad) y pobres en comonómero (alta densidad).

Los efectos de las relaciones de gas en estado estacionario para H₂/C₂ (ppm/mol) 202 se muestran mediante las barras. Los niveles de estas barras indican aproximadamente las capacidades de peso molecular relativo de los catalizadores. Por ejemplo, (CH₂)₃Si(CpMe₄)CpZrCl₂ (J) requiere una relación de H₂/C₂ 210 de aproximadamente 23,4 ppm/mol para lograr un índice de fusión objetivo de aproximadamente uno, y (CpMe₅)(1-MeInd)ZrCl₂ (A) requiere una relación de H₂/C₂ 212 de aproximadamente 0,4 ppm/mol para lograr el mismo índice de fusión objetivo. Estos resultados indican que (CH₂)₃Si(CpMe₄)CpZrCl₂ (J) produce un polímero de Mw más alto que (CpMe₅)(1-MeInd)ZrCl₂ (A) en la misma relación H₂/C₂. En este ejemplo, los datos son aproximados ya que el cambio en Mw no se mide en función de H₂/C₂.

La Figura 3 es un gráfico 300 de la serie de polímeros de la Figura 2, que muestra la relación de índice de fusión (MIR) de la serie de polímeros fabricados por diferentes catalizadores de metaloceno (MCN). Como se utiliza en la presente memoria, las expresiones relación de índice de fusión (MIR), relación de flujo en estado fundido (MFR) y “I₂₁/I₂”, se refieren indistintamente a la relación del índice de flujo (“FI” o “I₂₁”) al índice de fusión (“MI” o “I₂”). El MI (I₂) se puede medir según ASTM D1238 (a 190 °C, 2,16 kg de peso). El FI (I₂₁) se puede medir según ASTM D1238 (a 190 °C, 21,6 kg de peso). Los elementos enumerados de la misma manera son como se describe con respecto a la Figura 2. En este gráfico 300, el eje izquierdo 302 representa la MIR. La MIR (que también puede denominarse relación de flujo en estado fundido o MFR) es la relación de los índices de fusión I₂₁ e I₂ y puede indicar la presencia de ramificaciones de cadena larga. Para las resinas lineales, sin LCB, la relación es de alrededor de 25 o menos. Los valores MIR más altos pueden indicar la presencia de LCB que puede ser perjudicial para las propiedades de la película, como se ha indicado anteriormente. La relación MIR más alta 304 fue para (CH₂)₃Si(CpMe₄)CpZrCl₂ (J), lo que indica que el polímero producido por este catalizador tiene la mayor cantidad de LCB. Por el contrario, la mezcla de resinas con los dos catalizadores diferentes forma un producto final que tendrá un MIR más alto.

Usando los resultados que se muestran en las Figuras 2 y 3, se seleccionaron cinco catalizadores para determinar la dependencia del peso molecular promedio en peso (Mw) de la relación H₂. Estos catalizadores incluyeron tres catalizadores que generan polietileno de bajo Mw, (CpMe₅)(1-MeInd)ZrCl₂ (A) 306, (1-EtInd)₂ZrCl₂ (B) 308 y (Me₄Cp)(1,3-Me₂Ind)ZrCl₂ (E) 310. Los catalizadores también incluyeron un catalizador que genera un polietileno de Mw medio, (PrCp)₂HfF₂ (I) 312. La Tabla 2 contiene datos sobre la dependencia de Mw del nivel de H₂/C₂.

Tabla 2. Nivel de Mw frente a H₂/C₂ para los MCN seleccionados

N.º de ejecución	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) ₂ ZrCl ₂	0,5	125.656	3,18	7.9582E-06
5	(1-EtInd) ₂ ZrCl ₂	4,2	47.275	4,34	2.1153E-05
6	(Me ₄ Cp)(1,3-Me ₂ Ind)ZrCl ₂	0,3	167.546	4,31	5.9685E-06
7	(Me ₄ Cp)(1,3-Me ₂ Ind)ZrCl ₂	4,3	72.602	3,85	1.3774E-05
8	(PrCp) ₂ HfF ₂	2,0	193.086	2,82	5.1790E-06
9	(PrCp) ₂ HfF ₂	4,8	132.536	2,81	7.5451E-06
10	(PrCp) ₂ HfF ₂	10,2	63.030	2,98	1.5865E-05

Estos resultados se utilizaron para generar una serie de gráficos que se pueden utilizar para determinar la sensibilidad de las relaciones Mw a H₂/C₂. La Tabla 3 indica la pendiente y puntos de intersección de los gráficos recíprocos. Los catalizadores de menor Mw tenían mayores pendientes, lo que indica una mayor influencia de las relaciones H₂/C₂ en el Mw. El segundo catalizador, (1-EtInd)₂ZrMe₂, tenía la mayor dependencia de Mw en la relación H₂/C₂. Las pendientes se pueden usar para seleccionar catalizadores que tienen respuestas ampliamente divergentes al hidrógeno.

Los datos presentados en las Figuras 2 y 3 y las Tablas 2 y 3 indican que una combinación de (1-EtInd)₂ZrCl₂ (B) y (PrCp)₂HfF₂ (I) dará un polímero con una MWD ancha y SCBD sin LCB. Como se muestra en el gráfico 300 en la Figura 3, las resinas hechas con estos dos catalizadores tienen MIR cerca de 20 y, por lo tanto, están esencialmente libres de LCB. La información en las Tablas 2 y 3 indica que (1-EtInd)₂ZrCl₂ tiene aproximadamente un tercio del Mw de (PrCp)₂HfF₂ a aproximadamente 4,2 ppm/mol H₂/C₂. La información en el gráfico 200 mostrada en la Figura 2, indica que (1-EtInd)₂ZrCl₂ tiene aproximadamente un cuarto de las SCB de (PrCp)₂HfF₂ en condiciones comparables.

Tabla 3. Pendiente y punto de intersección para los gráficos de H₂/C₂ frente a 1/Mw para los MCN seleccionados

	Catalizador	pendiente	intersección
1	(CpMe ₅)1-MeIndZrCl ₂	2.576E-06	4.932E-06
2	(1-Etnd) ₂ ZrCl ₂	3.533E-06	6.245E-06
3	(Me ₄ Cp)(1,3-Me ₂ Ind)ZrCl ₂	1.945E-06	5.436E-06
4	(PrCp) ₂ HfF ₂	1.342E-06	1.929E-06

Las ecuaciones de la Tabla 3 pueden usarse para predecir las cantidades de (1-EtInd)₂ZrCl₂ necesarias en una combinación con el catalizador (PrCp)₂HfF₂ para preparar una resina global con un Mw de 100 kg/mol a cuatro niveles de H₂ diferentes. Estos valores se pueden usar para establecer puntos de control iniciales, por ejemplo, si se usa (PrCp)₂HfF₂ como componente de catalizador soportado, y (1-EtInd)₂ZrCl₂ es un componente de catalizador en solución, que se va a añadir como catalizador de ajuste. En esta realización, la cantidad del catalizador de (1-EtInd)₂ZrCl₂ que se añade puede controlarse para lograr Mw y otros objetivos de rendimiento. Los resultados para diversas combinaciones se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4: Mw de (1-EtInd)₂ZrCl₂ (lmw) y (PrCp)₂HfF₂ (hmw) en función de H₂/C₂ y la fracción de polímero de bajo Mw (F lmw) necesaria para obtener un Mw total de 100 kg/mol

H ₂ /C ₂	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

H ₂ /C ₂	lmw	hwm/lmw	hwm	F lmw
5,5	38944	2,8	107391	0,11

5 Funcionamiento de la planta piloto utilizando alimentación de ajuste

El uso de una alimentación de ajuste de catalizador para controlar el peso molecular y la distribución de 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 mostradas en la descripción detallada. Cinco de los ensayos de catalizador (A-E) fueron ensayos de control realizados sin el uso de un catalizador de ajuste.

Tabla 5: Resultados del reactor de planta piloto de 13,25 pulgadas usando adición de ajuste.

N.º de ejecución	Tipo de catalizador	Forma de catalizador – Seco/Suspensión	Soporte de catalizador	Relación molar de Al/Hf	Tipo de catalizador de ajuste	Razón de conc. de H ₂ /C ₂ (ppm/% en m.)	Razón de conc. de C ₆ /C ₂ (m/m)	Índice de fusión (dg/min)	Índice de fusión de alta carga (dg/min)	MIR (HLM/MI)	Densidad (g/cc)	Prod. de 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	7801
1	III	Suspensión	Secado por pulverización	234	Ninguno	3,87	0,01539	0,49	11,7	23,9	0,9194	7373
2	III	Suspensión	Secado por pulverización	234	IV-A, IV- B	3,79	0,01835	1,68	83,2	49,4	0,9340	9956
3	III	Suspensión	Secado por pulverización	234	IV-A, IV- B	3,78	0,01729	1,01	37,0	36,6	0,9281	8300
4	III	Suspensión	Secado por pulverización	234	IV-C	3,81	0,01742	1,23	35,9	29,1	0,9274	8233
5	III	Suspensión	Secado por pulverización	234	IV-C	3,80	0,01823	1,72	57,0	33,1	0,9315	8767
6	III	Suspensión	Secado por pulverización	234	IV-D	3,83	0,01614	0,914	21,3	23,3	0,9221	8267
7	III	Suspensión	Secado por pulverización	234	IV-D	3,79	0,01709	1,090	27,8	25,5	0,9238	7680
8	III	Suspensión	Secado por pulverización	234	V-A	3,80	0,01595	0,602	14,6	24,3	0,9201	8178
9	III	Suspensión	Secado por pulverización	234	V-A	3,79	0,01724	0,702	19,0	27,1	0,9234	7233
D	III	Suspensión	Secado por pulverización	234	Ninguno	24,98	0,00364	640	6866	10,7	0,9546	6222
E	III	Suspensión	Secado por pulverización	234	Ninguno	20,04	0,00388	399	6443	16,1	0,9543	7726
10	III	Suspensión	Secado por pulverización	234	V-B	20,01	0,00409	86,3	2924	33,9	0,9501	3988
11	III	Suspensión	Secado por pulverización	234	V-B	20,12	0,01386	28,2	1325	47,0	0,9406	3903
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

Controlar la distribución del peso molecular y la distribución de la composición usando catalizadores cosoportados junto con (CpPr)₂HfF₂.

Los ensayos se realizaron usando un catalizador primario que incluía (CpPr)₂HfMe₂ (HfP, estructura III). HfP es capaz de polimerizar etileno y mezclas de etileno y comonómeros en presencia de un activador y un soporte, un cocatalizador, o ambos. El activador y el soporte pueden ser iguales o diferentes. Se pueden usar múltiples activadores, soportes y/o cocatalizadores simultáneamente. Se pueden añadir cocatalizadores para modificar cualquiera de los ingredientes. El descriptor catalizador, HfP, activador, soportes y/o cocatalizadores se refiere a los compuestos reales y también a las soluciones de estos compuestos en disolventes hidrocarbonados.

Para su uso como cocatalizadores, especialmente en sistemas de compensación, los catalizadores deben ser solubles en disolventes de alcano tales como hexano, disolventes parafínicos y aceite mineral. La solubilidad puede

ser mayor que 0,0001 % en peso, mayor que 0,01 % en peso, mayor que 1 % en peso, o mayor que 2 %. El tolueno también se puede usar como disolvente, ya que el catalizador puede ser más soluble en un disolvente aromático.

Como se describe en la presente descripción, una combinación de HfP, un activador (MAO) y un soporte (sílice) se hizo reaccionar con catalizadores de ajuste en disolventes de hidrocarburo 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 pesos moleculares para un polímero generado por los cocatalizadores soportados conjuntamente es más amplia que la que puede conseguirse mediante mezclas de polímeros formados a partir de los catalizadores componentes individuales. Este cambio en el comportamiento de polimerización se ilustra por cambios en la MWD, la CD, o MWD y CD de polímeros formados por la mezcla de HfP y los cocatalizadores seleccionados. Por lo tanto, la combinación de catalizadores, HfP, activador y opcionalmente un soporte, cocatalizadores adicionales, o ambos, en disolventes hidrocarbonados en un mezclador en línea inmediatamente antes de un reactor de polimerización produce un nuevo catalizador de polimerización.

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

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

El cambio en la MWD y CD al usar los catalizadores y HfP puede controlarse cambiando la relación de los catalizadores a 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. El cambio de la relación de catalizadores cambia la MWD y la CD de la de los originales. La relación se puede cambiar para objetivos específicos de MWD y CD.

Los catalizadores se pueden elegir para controlar el cambio en MWD o CD del polímero formado. El empleo de catalizadores que produzcan polímeros de peso molecular inferior o superior al HfP ampliará la distribución del peso molecular. La respuesta del Mw de los polímeros preparados a partir de los componentes individuales frente a H₂/C₂ puede usarse como una guía para la selección. Por ejemplo, un catalizador que tiene menos respuesta al hidrógeno que HfP producirá un Mw mayor que un polímero producido por HfP por sí mismo, como se muestra en la Figura 2. Además, un catalizador que tiene una mayor respuesta a hidrógeno que HfP, en una combinación con HfP, producirá un Mw menor que HfP por sí mismo.

Además de seleccionar catalizadores para ampliar la MWD, se pueden seleccionar catalizadores para cambiar la distribución de la composición. Por ejemplo, el empleo de catalizadores que incorporan menos o más comonomero que HfP ampliará la distribución de la composición. Una guía aproximada para este efecto, como se discute adicionalmente a continuación, son las relaciones relativas de gas C₆/C₂ requeridas para preparar una resina de aproximadamente 0,92 D a partir de diferentes catalizadores. Aquellos catalizadores que dan mayores diferencias en las relaciones de gas C₆/C₂ de HfP ampliarán más la CD. Las distribuciones de pesos moleculares también pueden cambiarse empleando un catalizador que produzca una MWD diferente pero un peso molecular medio similar al de HfP.

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 de base HfP se fabrican cuando las capacidades de incorporación de comonomero y Mw de los catalizadores son ambas superiores a HfP. De manera similar, también se forman materiales deseables cuando las capacidades de incorporación de comonomero y Mw de los catalizadores son ambas inferiores a HfP. Además, los materiales deseables se fabrican cuando el Mw y de los catalizadores son similares y las capacidades de incorporación de comonomero son inferiores a HfP.

Preparación de un catalizador de polimerización soportado conjuntamente

La Figura 4 es un diagrama de flujo de un método 400 para fabricar un catalizador de polimerización soportado conjuntamente. El método 400 comienza en el bloque 402 con la generación de un gráfico de la relación hidrógeno /etileno frente al recíproco del peso molecular de un polímero generado por cada uno de varios catalizadores. Como se discute en la presente descripción, 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 relación de comonomero/etileno para cada uno de los catalizadores que se pueden usar para lograr una única densidad objetivo, tal como 0,92. El valor de la relación usada para conseguir la densidad objetivo indica la capacidad del catalizador para incorporar comonomero. En el bloque 406, se selecciona un primer catalizador para el catalizador de polimerización soportado conjuntamente. Por ejemplo, el primer catalizador puede ser un catalizador comercial comúnmente usado, o puede seleccionarse de modo que tenga una capacidad baja o alta para incorporar comonomero y una respuesta alta o baja al hidrógeno.

En el bloque 408, se selecciona un segundo catalizador para el catalizador de polimerización soportado conjuntamente. El segundo catalizador puede seleccionarse de modo que tenga una pendiente de la gráfica para la relación hidrógeno/etileno frente al recíproco de peso molecular al menos aproximadamente 1,5 veces mayor que la pendiente de la gráfica para el primer catalizador. Además, el segundo catalizador puede seleccionarse de modo que tenga un valor para la relación de comonomero/etileno que sea menor que aproximadamente 0,5 veces la relación de comonomero/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 soportado conjuntamente, por ejemplo, usando las técnicas de compensación descritas en la presente descripción, entre otras.

Selección de una mezcla de catalizadores para un tipo de producto en particular

Las técnicas descritas en la presente descripción se pueden utilizar para seleccionar una mezcla de al menos dos catalizadores para generar un polímero que mantenga un índice de polidispersidad de mezcla (bPDI) constante a medida que el índice de fusión se ajusta para adaptarlo a un proceso de fabricación particular, tal como película soplada, moldeo rotacional y moldeo por inyección, entre otros. Por ejemplo, un polímero que tiene un índice de fusión de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 1,0 puede funcionar bien en película soplada, mientras que un polímero para moldeo rotacional puede funcionar bien a un índice de fusión de aproximadamente 2 a aproximadamente 7. De manera similar, un polímero con un índice de fusión de aproximadamente 20 a aproximadamente 100 puede funcionar bien para el moldeo por inyección. Además, las técnicas pueden permitir seleccionar catalizadores y condiciones que permitan el ajuste de bPDI manteniéndose un flujo de fusión constante.

Los métodos permiten la predicción del bPDI de un polímero formado por un catalizador mixto a partir de las respuestas de hidrógeno de los catalizadores componentes, e identifican catalizadores para productos basados en análisis de pares de catalizadores hipotéticos. Además, se puede construir un mapa completo de bPDI para facilitar el diseño del producto en una gama de aplicaciones para un par de catalizadores dado.

Se pueden considerar una serie de supuestos y condiciones para la técnica de selección. Por ejemplo, en una mezcla de catalizadores teóricamente ideal, los componentes catalizadores individuales pueden comportarse independientemente en la mezcla. Además, para cada componente, el PDI y la productividad pueden permanecer iguales en todo un intervalo H_2/C_2 (denominado respuesta de hidrógeno en la presente descripción). Finalmente, en las técnicas descritas, se puede suponer que otros factores que pueden influir en el comportamiento del catalizador, tal como la respuesta del comonomero, entre otros, no influyen significativamente en la respuesta del hidrógeno.

La respuesta de hidrógeno para un catalizador particular puede determinarse midiendo el peso molecular promedio en peso (M_w) de un polímero generado por el catalizador en una cantidad de relaciones H_2/C_2 , por ejemplo, mediante cromatografía de permeación en gel, dispersión de luz u otras técnicas relacionadas. Los resultados se pueden usar a continuación para calcular un ajuste lineal a la fórmula en la Ecuación 1.

$$1/M_w = \text{Intersección} + \text{Pendiente} * (H_2/C_2) \quad \text{Ecuación 1}$$

Para las predicciones de mezclas, la relación H_2/C_2 se expresa en las mismas unidades, por ejemplo, ppm/% en moles, como se usa en los procesos de polimerización. La ecuación 1 puede usarse para predecir un M_w para el catalizador en una relación H_2/C_2 seleccionada, en general, siempre que los datos recopilados para el ajuste lineal incluyan la relación H_2/C_2 deseada. El mismo proceso se puede repetir para el segundo catalizador usado en la mezcla. Aunque esta discusión se centrará en dos catalizadores, como un ejemplo del procedimiento, puede entenderse que las técnicas pueden extenderse a cualquier número de catalizadores en la mezcla.

Mientras se modela la respuesta de hidrógeno, el índice de polidispersidad para cada polímero utilizado en la mezcla se puede medir en los mismos puntos utilizados para la Ecuación 1. Si un único catalizador que se evalúa para su uso en una mezcla de catalizadores genera un polímero con una distribución de peso molecular multimodal, la distribución puede tener que reconstruirse mediante deconvolución para múltiples poblaciones y usarse como componentes individuales para formar la mezcla final. La ecuación 2 es una regla de mezcla teórica para M_w de una mezcla de sus componentes.

$$b_{mw} = F_{hmw} * h_{mw} + F_{lmw} * l_{mw} \quad \text{Ecuación 2}$$

En la ecuación 2, b_{mw} es el peso molecular de la mezcla, por ejemplo, el peso molecular unimodal eficaz de un polímero generado por el catalizador o la mezcla de catalizadores. F_{hmw} es la fracción en peso del componente de alto peso molecular y h_{mw} es el peso molecular del componente de alto peso molecular. De manera similar, F_{lmw} es la fracción en peso del componente de bajo peso molecular y l_{mw} es el peso molecular del componente de bajo peso molecular. Si bien el cálculo del peso molecular efectivo se realiza para un catalizador bimodal, se pueden realizar cálculos similares para una distribución multimodal o una distribución de peso molecular amplia para un catalizador. Además, la Ecuación 2 se puede usar para determinar un peso molecular de mezcla (b_{mw}) eficaz para un polímero generado por la mezcla final de dos o más catalizadores.

Una vez que se determina la respuesta al hidrógeno de los componentes básicos del catalizador, se calcula una curva de bPDI contra Mw utilizando la relación en la Ecuación 3.

$$bPDI = [F_{lmw} + F_{hmw} \cdot (h_{mw}/l_{mw})] \cdot [F_{lmw} \cdot IPDI + F_{hmw} \cdot hPDI \cdot (l_{mw}/h_{mw})] \quad \text{Ecuación 3}$$

Como en la Ecuación 2, en la Ecuación 3, F_{lmw} es una fracción en peso de un componente polimérico de bajo peso molecular y F_{hmw} es una fracción en peso de un componente polimérico de alto peso molecular. En este caso, sin embargo, cada uno de los componentes puede ser el peso molecular efectivo del polímero, por ejemplo, generado por un catalizador unimodal equivalente.

F_{lmw} y F_{hmw} se calculan a partir de la cantidad de polímero generado por el primer catalizador en cada relación de hidrógeno a etileno y la cantidad de polímero generado por el segundo catalizador en cada relación de hidrógeno a etileno. En una realización, la productividad de los catalizadores no se tiene en cuenta, y las cantidades de los catalizadores se utilizan como representantes de la cantidad de polímero para determinar la relación.

El término l_{mw} es el peso molecular promedio en peso del componente polimérico de bajo peso molecular, por ejemplo, generado por uno de los catalizadores, y h_{mw} es el peso molecular promedio en peso del componente polimérico de alto peso molecular, por ejemplo, generado por otro catalizador. El l_{mw} y h_{mw} se pueden calcular a partir de la relación del peso molecular con la relación del hidrógeno al etileno, por ejemplo, la respuesta de hidrógeno para cada catalizador que se modela en la Ecuación 1. Si bien las polidispersidades no tienen que tenerse en cuenta en la Ecuación 2, influirán en las propiedades finales del polímero y forman parte de la Ecuación 3. El término $IPDI$ es la polidispersidad del componente polimérico de bajo peso molecular, y $hPDI$ es la polidispersidad del componente polimérico de alto peso molecular. El $IPDI$ y el $hPDI$ se pueden medir para cada polímero y, en una realización, se supone que son un valor constante.

El uso de las técnicas anteriores se puede demostrar usando polímeros generados por dos catalizadores hipotéticos descritos en la presente descripción, Hipo-H e Hipo-L. El catalizador Hipo-H produce un componente polimérico de mayor peso molecular mientras que el Hipo-L produce un componente polimérico de menor peso molecular. Las respuestas de hidrógeno de los dos catalizadores se asignaron a la Ecuación 1 usando las técnicas descritas en la presente descripción, dando los resultados que se muestran en la Tabla 6. Como se explica en las secciones posteriores, la relación de intersección y la relación de pendiente entre los dos componentes del catalizador también juegan un papel crítico para la selección del par de catalizadores. Estas dos proporciones se definen en las Ecuaciones 4 y 5.

$$\text{Relación-b} = \text{intersección de Hipo-L} / \text{intersección de Hipo-H} \quad \text{Ecuación 4}$$

$$\text{Relación-m} = \text{pendiente de Hipo-L} / \text{pendiente de Hipo-H} \quad \text{Ecuación 5}$$

Tabla 6: Parámetros lineales para la Ecuación 1 para Hipo-H e Hipo-L

Catalizador	b (intersección)	m (pendiente)	cPDI
Hipo-H	1.00E-06	1.00E-06	3,0
Hipo-L	5.00E-06	5.00E-06	3,0
relación-b o relación-m (Hipo-L/Hipo-H)	5,0	5,0	

En un primer ejemplo, se selecciona una relación de catalizador de 50/50, y se asume que la relación de catalizador predice la fracción en peso de cada polímero formado por un catalizador en la mezcla. La relación de hidrógeno a etileno se puede ajustar para alcanzar objetivos particulares de índice de fusión para diferentes aplicaciones, mientras se mantiene el bPDI en el mismo valor, como se muestra en la Tabla 7. Las aplicaciones son película soplada (BF), moldeo rotacional (RM) y moldeo por inyección (IM). Si bien estas aplicaciones se utilizan como ejemplos, las mezclas de catalizadores se pueden seleccionar para cualquier número de otras aplicaciones utilizando las presentes técnicas, tales como moldeo por soplado o formación de láminas, entre otras.

Tabla 7: Misma relación de catalizador, ajustando el hidrógeno para alcanzar diferentes objetivos de MI

Aplicación	H ₂ /C ₂ (ppm/% en moles)	F _{hmw}	F _{lmw}	h _{mw} (/ 1000)	l _{mw} (/ 1000)	b _{mw} (/ 1000)	h _{mw} / l _{mw}	bPDI
BF 0.5MI	3,90	0,50	0,50	204,0	40,8	122,4	5,00	5,40
BF 1,0 MI	5,00	0,50	0,50	166,7	33,3	100,0	5,00	5,40

Aplicación	H ₂ /C ₂ (ppm/% en moles)	F _h mw	F _l mw	h _{mw} (/ 1000)	l _{mw} (/ 1000)	b _{mw} (/ 1000)	h _{mw} / l _{mw}	bPDI
RM 2 MI	6,06	0,50	0,50	141,7	28,3	85,0	5,00	5,40
RM 7 MI	8,84	0,50	0,50	101,7	20,3	61,0	5,00	5,40
IM 20 MI	12,04	0,50	0,50	76,7	15,3	46,0	5,00	5,40
IM 50MI	15,67	0,50	0,50	60,0	12,0	36,0	5,00	5,40
IM 100 MI	19,00	0,50	0,50	50,0	10,0	30,0	5,00	5,40

Como ejemplo adicional, la Tabla 8 muestra los resultados que se pueden obtener al mapear las curvas de bPDI en un solo índice de fusión, por ejemplo, para una sola aplicación, tal como la película soplada (BF). En este caso, la relación de catalizador se ajusta, mientras que la relación de hidrógeno a etileno se establece para mantener el índice de fusión en 1.

Tabla 8: Ajuste de la relación del catalizador, ajuste del hidrógeno para mantener constante el MI

Aplicación	H ₂ /C ₂ (ppm/% en moles)	F _h mw	F _l mw	h _{mw} (/ 1000)	l _{mw} (/ 1000)	b _{mw} (/ 1000)	h _{mw} / l _{mw}	bPDI
BF 1,0 MI	1,00	0,00	1,00		100,0	100	5,00	3,00
BF 1,0 MI	3,00	0,25	0,75	250,0	50,0	100	5,00	4,80
BF 1,0 MI	5,00	0,50	0,50	166,7	33,3	100	5,00	5,40
BF 1,0 MI	7,00	0,75	0,25	125,0	25,0	100	5,00	4,80
BF 1,0 MI	9,00	1,00	0,00	100,0		100	5,00	3,00

Las técnicas se pueden utilizar para mapear el comportamiento del catalizador tanto para sistemas catalíticos reales como para sistemas catalíticos hipotéticos, por ejemplo, para determinar las características de los sistemas catalíticos necesarios para un polímero ideal. Las Figuras 5, 6 y 7 son representaciones de tres ejemplos hipotéticos, A, B y C. Como se muestra en la Tabla 9, los catalizadores de alto peso molecular en los tres ejemplos (es decir, A1, B1 y C1) son idénticos, con una intersección de 1,0E-06 y una pendiente de 1,0E-06 según lo determinado por el ajuste lineal de la Ecuación 1. Los catalizadores de bajo peso molecular (es decir, A2, B2 y C2), por otro lado, están diseñados de tal manera que; la relación de la intersección y la relación de la pendiente dentro de cada par varía de 10:1, 1:10 y 10:10 para los ejemplos A, B y C, respectivamente. En los tres casos, se asignó un valor de 3,0 tanto para IPDI como para hPDI para calcular bPDI según la Ecuación 3

Tabla 9: Relación de parámetros para la respuesta al hidrógeno (Ecuación 1)

Hipotético	Relación-b para la intersección	Relación-m para la pendiente
A	A ₂ / A ₁ = 10	A ₂ / A ₁ = 1
	A ₂ = 1.0E-05	A ₂ = 1.0E-06
	A ₁ = 1.0E-06	A ₁ = 1.0E-06
B	B ₂ / B ₁ = 1	B ₂ / B ₁ = 10
	B ₂ = 1.0E-06	B ₂ = 1.0E-05
	B ₁ = 1.0E-06	B ₁ = 1.0E-06
C	C ₂ / C ₁ = 10	C ₂ / C ₁ = 10
	C ₂ = 1.0E-05	C ₂ = 1.0E-05
	C ₁ = 1.0E-06	C ₁ = 1.0E-06

Las Figuras 5A, 5B y 5C son representaciones logarítmicas de la inversa del peso molecular a la relación H₂/C₂ para cada una de las combinaciones hipotéticas. En cada gráfico, la línea discontinua representa un polímero de menor peso molecular generado por un catalizador (2) y la línea continua representa un polímero de mayor peso molecular generado por otro catalizador (1). Los resultados de estos cambios se muestran en las Figuras 6A, 6B y 6C.

Las Figuras 6A, 6B y 6C son representaciones de la respuesta de hidrógeno para cada uno de los catalizadores. El espacio entre la línea continua, que representa las especies de mayor peso molecular, y la línea discontinua, que representa las especies de menor peso molecular, es la región a través de la cual se puede controlar el peso molecular ajustando la relación de los catalizadores y la relación H_2/C_2 en el funcionamiento del reactor. Se debe tener en cuenta que las líneas sólidas y discontinuas no son paralelas en las Figuras 6A y 6B. Esto significa que su espacio de control tendría que reducirse significativamente, ya sea en la región H_2/C_2 alta, por ejemplo, A, o en la región H_2/C_2 baja, por ejemplo, B. La consecuencia de dicha limitación es la pérdida de algunas de sus capacidades de diseño de productos. Por ejemplo, la combinación no podría alcanzar objetivos de bPDI más altos para aplicaciones de alto MI en la Figura 7A y alcanzar objetivos de bPDI más altos para aplicaciones de bajo MI en la Figura 7B.

El Ejemplo C, por otro lado, tiene un par de líneas de respuesta H paralelas como se muestra en la Figura 6C. Por lo tanto, su espacio de control es mayor que los otros dos ejemplos que se muestran en las Figuras 6A y 6B. Su capacidad de bPDI, como se muestra en la Figura 7C, sigue siendo la misma para todas las aplicaciones (es decir, la misma capacidad de diseño de producto). La clave para garantizar una buena capacidad de diseño del producto a partir de un par de catalizadores es que el valor de relación-b en la Tabla 9 esté lo más cerca posible del valor de relación-m. Como guía general, sería deseable tener un par de catalizadores con una relación-b/relación-m ≤ 2 o, más preferiblemente, con una relación-b/relación-m ≤ 1 . Descrito de otro modo; el Ejemplo C es el caso más deseable para la mayor capacidad de diseño con relación-b = relación-m, el Ejemplo B es el menos deseable, pero aún tiene una capacidad de diseño decente con relación-b < relación-m y el Ejemplo A es el caso menos preferido con poca capacidad de diseño, donde relación-b > relación-m.

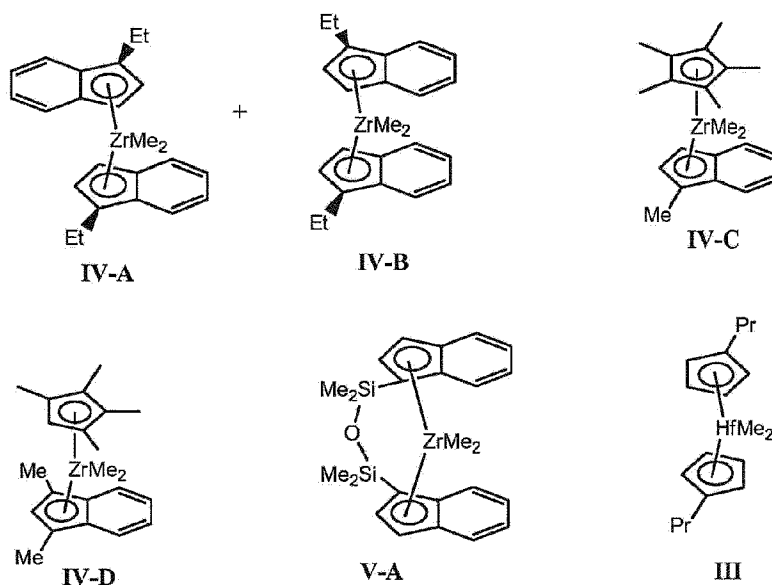
Hasta ahora, las discusiones se han dirigido a la forma “relativa” y la capacidad de la curva de respuesta H y el mapa de bPDI entre los tres tipos básicos de pares de catalizadores. Sin embargo, los valores “absolutos” de $M_w = f(H_2/C_2)$ y el valor “absoluto” de bPDI se pueden ajustar aún más mediante los valores de intersección y pendiente en la Ecuación 1. Lo siguiente tiene por objetivo la discusión de tendencias con la idea de que los valores absolutos se pueden ajustar a través de la intersección y la pendiente en la Ecuación 1. En la Figura 7A, es evidente que el bPDI está disminuyendo a medida que aumenta la relación H_2/C_2 , lo que resulta en un polímero con una polidispersidad poco diferente de los polímeros base. Esta combinación de catalizadores no proporcionaría mucho control para el producto y, en general, indica una combinación que debe evitarse. La situación representada en la Figura 7B es más favorable. Sin embargo, la intersección similar indica que el bPDI será menor para las aplicaciones que requieren pesos moleculares más altos (tal como la aplicación de película soplada) y mayor para las aplicaciones que requieren pesos moleculares más bajos (por ejemplo, moldeo por inyección). Esta es una tendencia opuesta a la práctica general en la industria (por ejemplo, se prefiere un PDI más bajo para el moldeo por inyección y se prefiere un PDI más alto para la película soplada). La Figura 7C indica una combinación de catalizadores favorable. En esta combinación, existe un control sustancial de los polímeros de mayor y menor peso molecular, indicado por los altos valores uniformes para bPDI en todo el rango de la relación H_2/C_2 .

La Figura 8 es un diagrama de flujo de proceso de un método 800 para usar un mapa de bPDI para ayudar a formar un polímero. El método comienza en el bloque 802 con la selección de una mezcla de catalizadores de un mapa de bPDI. Como se señaló con respecto a las Figuras 6 y 7, una buena selección de catalizador tendría una respuesta de hidrógeno sustancialmente paralela entre los catalizadores, por ejemplo, en la Figura 6C, y un alto valor consistente de h_{mw}/l_{mw} como se muestra en las Tablas 7 y 8 para la mayor capacidad de diseño de bPDI. Una vez que se selecciona el par de catalizadores, en el bloque 802 se puede formar un polímero con la mezcla de catalizadores. Esto puede incluir cualquier número de otras acciones descritas en la presente descripción, tales como el uso de un sistema de recorte y la adición de hidrógeno para controlar las propiedades del polímero resultante.

La Figura 9 es un diagrama de flujo de proceso de un método 900 para seleccionar una mezcla de catalizadores, por ejemplo, en el bloque 802 de la Figura 8. El método comienza en el bloque 902 con la generación de una cantidad de polímeros para al menos dos catalizadores. Cada polímero se genera a diferentes relaciones de hidrógeno a etileno. Al menos uno de los catalizadores genera un polímero de mayor peso molecular y otro catalizador genera un polímero de menor peso molecular. En el bloque 904, se mide el peso molecular para cada polímero. En el bloque 906, se determina la relación entre el peso molecular de los polímeros generados por cada uno de los catalizadores y la relación de hidrógeno a etileno. Esto puede realizarse, por ejemplo, mediante los métodos descritos con respecto a la Ecuación 1, y por la generación de las representaciones mostradas en las Figuras 5 y 6. En el bloque 906, se genera una familia de curvas de bPDI para polímeros que se prepararían utilizando una cantidad de relaciones de una mezcla de los catalizadores para cada una de una cantidad de relaciones de hidrógeno a etileno. Esto se puede realizar utilizando los métodos descritos con respecto a la Ecuación 3, y con respecto a las representaciones mostradas en la Figura 7. En el bloque 908, se puede seleccionar una relación para una mezcla de al menos dos catalizadores que genera un polímero que tiene un bPDI que coincide con un proceso de fabricación de polímeros. El funcionamiento de la mezcla puede confirmarse generando un polímero en cada una de una serie de relaciones H_2/C_2 y comparando los valores de bPDI y MI con los valores predichos.

Procedimientos generales para formar componentes de catalizador

Catalizadores



Experimental

Todas las manipulaciones se realizaron en una caja de guantes purgada con N_2 o usando técnicas estándar de Schlenk. Todos los disolventes anhidros se adquirieron de Sigma-Aldrich y se desgasificaron y se secaron sobre perlas de Al_2O_3 calcinadas o tamices moleculares antes de su uso. El tolueno para las preparaciones catalíticas se secó previamente con perlas de Al_2O_3 y luego se secó sobre SMAO 757 antes de su uso. Los disolventes deuterados se adquirieron en Cambridge Isotope Laboratories y se desgasificaron y se secaron sobre perlas de alúmina o tamices moleculares antes de su uso. Los reactivos utilizados se adquirieron de Sigma-Aldrich, con la excepción de ZrCl_4 99+ % que se adquirió de Strem Chemicals, y bis(n-propil-ciclopentadienil)hafnio dimetilo (HfPMe_2) se adquirió de Boulder Scientific n.º de lote BSC3220-8-0002. Las mediciones de ^1H RMN se registraron en espectrómetros Bruker de 250Mz y Bruker de 500Mz.

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

Indenillitio. Indeno recién destilado (50,43 g, 434, 1 mmol) se disolvió en 1 L de pentano. Se añadieron Et_2O (25 m), luego n-butilitio 1,6 M en hexanos (268,5 ml, 429,6 mmol) a la disolución de agitación transparente durante un intervalo de 5 min. Precipitó un sólido blanco y el sobrenadante adoptó un color amarillo claro. Después de agitar durante la noche, se filtró la suspensión y luego se secó a vacío para producir un sólido blanco (46,51 g, 381,0 mmol, 88,7 %). ^1H RMN (THF-d_8): δ 5,91 (d, 2H), 6,44 (m, 2H), 6,51 (t, 1H), 7,31 (m, 2H).

1-Etilindeno. Se disolvieron 46,51 g (380,95 mmol) de indenil-litio en 250 mL de Et_2O , y se preparó una solución aparte de 95,94 g (615,12 mmol) de yoduro de etilo en 400 mL de Et_2O . La solución de yoduro de etilo se enfrió a -30°C y la solución de indenil-litio se enfrió a $0 - 10^\circ\text{C}$ usando un baño de hielo seco/ acetona. Se añadió el indenillitio a la disolución de agitación transparente de yoduro de etilo a través de una transferencia mediante cánula. La disolución tornó de color amarillo claro a amarillo tras la adición de la disolución de indenillitio. Se dejó agitar la reacción durante la noche y se calentó lentamente hasta temperatura ambiente. Después de agitar durante la noche, se introdujo el matraz en la cámara y se redujo el Et_2O a vacío. Una vez que el LiI comenzó a precipitar, se añadieron 300 mL de pentano y la suspensión blanca se filtró dando como resultado una solución naranja claro. Se evaporó el pentano donde se precipitó más LiI y se obtuvo un líquido oleoso naranja claro. Se destiló el producto en bruto a presión reducida usando una bomba de vacío rotatoria para dar un líquido transparente amarillo claro. La RMN ^1H mostró ~90 % de 1-etilindeno y ~10 % de 3-etilindeno. La posible isomerización podría haber ocurrido debido a una pequeña cantidad de ácido presente durante la destilación, ya que no estaba presente en el espectro de ^1H RMN en bruto. Se aislaron 44,27 g (306,96 mmol) de producto para un rendimiento del 80,6 %. ^1H -RMN (CD_2Cl_2): δ 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 ~10 % de 3-etilindeno en 500 mL de pentano y aproximadamente 3 mL de Et_2O . A la solución en agitación transparente se añadieron 188,28 mL (301,25 mmol) de n-butil-litio 1,6 M en hexanos durante 10 minutos. Se formó inmediatamente un precipitado blanco escamoso y provocó la parada de la agitación. Se agitó manualmente la mezcla para asegurar la incorporación adecuada de reactivos y se dejó reposar la suspensión durante la noche. La suspensión se filtró y el sólido blanco se secó al vacío. Se obtuvieron 43,27 g (288,18 mmol) de producto para un rendimiento del 95,7 %. ^1H -RMN (THF-d_8): δ 1,26 (3H, triplete), 2,86 (2H, cuartete), 5,72 (doblete, 1H), 6,38 (dd 1H), 6,43 (2H, m), 7,26 (1H, t), 7,30 (1H, m).

Rac-meso - bis(1-etil-indenil)circonio dimetilo ($(1\text{-EtInd})_2\text{ZrMe}_2$ (IV-A/B))

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 solución separada con 5,43 g (23,30 mmol) de $ZrCl_4$ en 75 mL de DME. A la disolución transparente de $ZrCl_4$ se le añadió la disolución amarilla brillante de 1-etil-indenillitio mediante una pipeta a lo largo de un periodo de quince minutos. Tras la adición inicial, la disolución adquirió un color amarillo y después de 5 minutos tras la adición se formó un precipitado y se produjo un color naranja-amarillo. Diez minutos tras la adición, el sobrenadante se volvió naranja con un precipitado amarillo, y una vez que se añadió la disolución de 1-etil-indenillitio, la mezcla se volvió a poner amarilla. Se dejó agitar la reacción durante la noche. Un espectro de 1H -RMN en bruto de la suspensión mostró una relación rac/meso de ~1,1:1; sin embargo, esto puede ser erróneo ya que el isómero rac es más soluble en DME que el isómero meso. Independientemente de la relación de isómeros, se añadieron 15,61 mL (46,83 mmol) de CH_3MgBr 3,0 M en Et_2O en porciones de 1 mL durante 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 se dejó agitar la reacción durante la noche. Un espectro de 1H -RMN de la mezcla bruta reveló una relación meso/rac de 1,1:1. El DME se evaporó y el sólido marrón se extrajo con 3 x 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 *al vacío*. Se obtuvieron 8,26 g (20,26 mmol) del sólido de color blanquecino para un rendimiento del 87 %.

Datos espectrales de dicloruro: 1H -RMN (CD_2Cl_2): δ 1,16 (6,34H, t, rac), 1,24 (6H, t, meso), 2,73-2,97 (8H, solapamiento 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).

Datos espectrales de dimetilo: 1H RMN (C_6D_6): δ -1,40 (3,33H, s, meso), -0,895 (6H, s, rac), -0,323 (3,34H, s, meso), 1,07 (13H, superposición t), 2,47 (4H, superposición 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)

A una solución de $ZrCl_4$ (20,8 g; 89,3 mmol) en 1,2-dimetoxietano (DME) (aproximadamente 100 mL) se añadió una solución de 1-etil-indenil-litio (26,8 g; 178 mmol) disuelto en 1,2-dimetoxietano (DME) (aproximadamente 200 mL) en porciones de aproximadamente 5 mL durante 15 minutos. Se añadió DME adicional según fuera necesario para evitar que la reacción se volviera demasiado espesa para agitar. El volumen total al final de la adición fue de aproximadamente 425 mL. Inmediatamente antes de la adición de la solución de 1-etil-indenil-litio y aproximadamente a mitad de la adición, se añadió pentano (aproximadamente 10 mL) a la mezcla de reacción y se eliminó al vacío con el fin de reducir la temperatura. Después de agitar aproximadamente 4 h a temperatura ambiente, se retiró una alícuota de la suspensión y se secó. La RMN 1H del sólido así obtenido se tomó en CD_2Cl_2 y mostró una relación rac/meso de 0,7:1.

Se evaporaron aproximadamente 100 mL del disolvente de la reacción y se añadió solución 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 relación rac/meso fue de 0,7:1,0. Se añadió solución 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 relación rac/meso fue de 0,9:1 según se determinó mediante RMN 1H . El disolvente se eliminó al vacío y el residuo se extrajo con hexanos calientes (aproximadamente 300 mL; 60 °C), se filtró y se concentró a aproximadamente 100 mL de volumen total y luego se enfrió a -20 °C durante la noche. El sólido se aisló por filtración, se lavó con pentano frío (2 x 50 mL) y se secó al vacío proporcionando 29,2 g de sólido con una relación rac/meso de 0,94:1. El sólido aislado se extrajo con hexano caliente (aproximadamente 150 mL), se separó por filtración de una pequeña cantidad de sólido rosa. El volumen se redujo a aproximadamente 125 mL y la solución se trató con cloruro de trimetilsililo (2,0 mL). La solución se filtró, se concentró hasta aproximadamente 100 mL, se calentó para volver a disolver el producto precipitado y se dejó enfriar lentamente. Después de reposar durante la noche, el matraz se enfrió a -20 °C, lo que provocó que precipitara algo de sólido rosa. El matraz se calentó a 55 °C y se añadieron hexanos adicionales (aproximadamente 75 mL) junto con cloruro de trimetilsililo (5,0 mL). Esto se mantuvo a 55 °C durante dos horas, la reacción se filtró para dar una solución amarilla. La solución se filtró, se concentró hasta aproximadamente 100 mL, se calentó para volver a disolver el producto precipitado y se dejó enfriar lentamente. El sólido precipitado se aisló por filtración, se lavó con pentano frío (2 x 30 mL), se secó al vacío a 55 °C. El rendimiento fue de 21,1 g con una relación 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 °C. Se añadió $ZrCl_4$ sólido (0,781 g; 3,35 mmol) en porciones durante 5 minutos y la reacción se continuó durante la noche. Después de eliminar las sustancias volátiles, los sólidos amarillos así obtenidos se extrajeron con CH_2Cl_2 hasta que no quedó color amarillo. El CH_2Cl_2 se eliminó al vacío dejando un sólido amarillo. Rendimiento = 1,14 g con una relación meso/rac de 19:1.

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

meso-(1-EtInd) $_2$ ZrCl $_2$ (1:19 rac/meso; 307 mg; 0,68 mmol) se suspendió en Et_2O (aproximadamente 10 mL) y se añadió MeMgBr (3,0 M en Et_2O ; 0,47 mL; 1,41 mmol). La reacción se secó y se extrajo con hexanos calientes (aproximadamente 18 mL a 60 °C), se filtró y se secó hasta un sólido amarillo claro (240 mg). La RMN 1H en C_6D_6 mostró que se retuvo la relación rac/meso de 1:19.

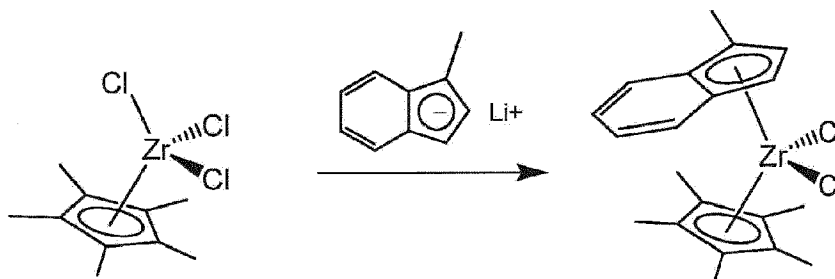
Conversión de 1:1 *rac/meso*-(1-EtInd)₂ZrCl₂ a 1:1 *rac/meso*-(1-EtInd)₂ZrMe₂

(1-EtInd)₂ZrCl₂ (1:1 *rac/meso*; 12,2 g; 27,2 mmol) se suspendió en Et₂O (aproximadamente 80 mL) y se añadió MeMgBr (2,6 M en Et₂O; 23,2 mL; 60,3 mmol). La reacción se agitó durante la noche, la reacción se secó y se extrajo con hexanos calientes (aproximadamente 300 mL), se filtró y aproximadamente 1 mL de la solución se secó y la RMN ¹H en C₆D₆ mostró una relación *meso/rac* 1:1 muy limpia de (1-EtInd)₂ZrMe₂.

Conversión de (1-EtInd)₂ZrCl₂ rico en *meso* a (1-EtInd)₂ZrMe₂ próximo a 1:1 *rac/meso*

meso-(1-EtInd)₂ZrCl₂ (1:5 *rac/meso*; 244 mg; 0,54 mmol) se suspendió en Et₂O (aproximadamente 5 mL) y se añadió MeLi (1,6 M en Et₂O; 0,69 mL; 1,10 mmol). La reacción se agitó durante la noche, se filtró y una alícuota de la mezcla de reacción filtrada se secó. La RMN ¹H en C₆D₆ mostró una relación *rac/meso* 1:1,24.

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



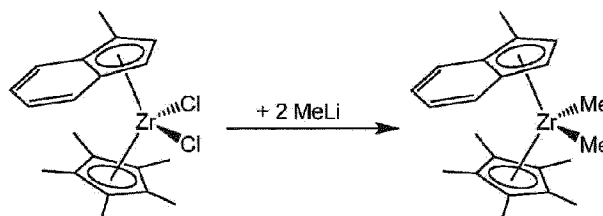
Dicloruro de (1-metilindenil)(pentametilciclopentadienil)circonio(IV)

En la caja seca, se pesó 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 dietil éter seco. Se añadió *n*-butillitio (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 solución de color amarillo-naranja de (1-metil)indenil-litio se le añadió Cp*ZrCl₃ (4,51 g, 13,5 mmol, utilizado tal como se recibió de Aldrich-475181) rápidamente en una porción como un sólido cristalino amarillo. Se agitó la suspensión de color amarillo-naranja durante la noche a temperatura ambiente.

La mezcla se dejó sedimentar durante 30 min. La solución de color marrón oscuro se decantó a partir de sólidos de color amarillo pálido, se enjuagaron los sólidos sobre frita de vidrio con 100 ml de éter seco. Se extrajeron los sólidos en frita con 100 ml de diclorometano, proporcionando una suspensión amarilla. Se filtraron a través de un tapón de Celite sobre frita y se evaporaron los compuestos volátiles para producir un sólido amarillo. Se recrystalizó en éter/pentano para proporcionar 2,70 g (47 %). Material adicional obtenido a partir de las aguas madres: 1,19 g (20 %)

¹H RMN (C₆D₆, 500 MHz, 35 °C): δ 1,70 (15H, s, Cp*), 2,30 (3H, s, indenilo CH₃), 5,56 (2H, ABq, indenilo CH, CH), 7,05 (1H, dd, indenilo CH), 7,10 (1H, dd, indenilo CH), 7,24 (1H, dt, indenilo CH), 7,56 (1H, dq, indenilo CH).

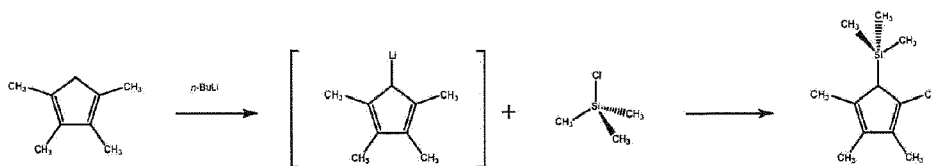


(1-metilindenil)(pentametilciclopentadienil)circonio(IV)dimetilo (IV-C)

Se suspendió dicloruro de (1-metilindenil) (pentametilciclopentadienil) circonio (4,92 g, 11,5 mmol) en 50 ml de dietil éter y se enfrió hasta -50 °C. A esto, se añadió lentamente una disolución de MeLi (14,8 ml de una disolución 1,71 M en dietil éter, 25,4 mmol) lentamente mediante una jeringa. Se dejó agitar la mezcla y se calentó lentamente hasta temperatura ambiente para dar una suspensión rosa. Después de 16 h, se eliminó el disolvente a vacío y se extrajo el residuo con tolueno. Se retiraron los componentes insolubles mediante filtración a través de una frita revestida con Celite y se eliminó el disolvente para dar un sólido oleoso naranja. Se lavó el sólido con pentano y se secó a vacío (3,89 g, rendimiento del 88 %). ¹H-RMN δ (C₆D₆): 7,53 (d, 1H, 8-Ind H), 7,13 - 6,99 (m, 3H, 5,6,7-Ind H), 5,21 (d, 1H, 2-IndH), 5,11 (d, 1H, 3-Ind H), 2,20 (s, 3H, 1-MeInd), 1,69 (s, 15H, CpMe₅), -0,51 (s, 3H, ZrMe), -1,45 (s, 3H, ZrMe).

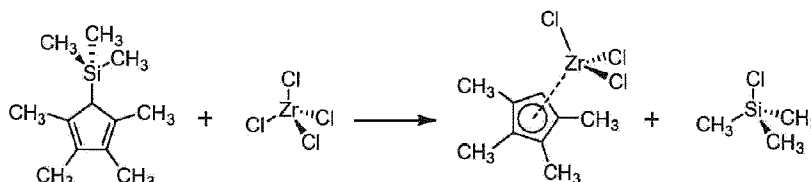
Síntesis de (1,3-dimetilindenil)(tetrametilciclopentadienil)circonio dimetilo [(1,3-Me₂Ind)(CpMe₄)]ZrMe₂ (IV-D)

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



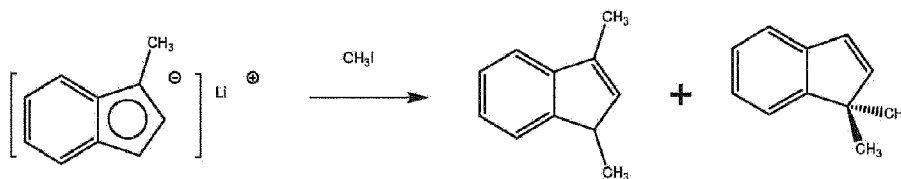
En un matraz Erlenmeyer de 2 litros, se disolvió aceite amarillo de tetrametilciclopentadieno (50 g, 409 mmol — obtenido de Boulder Scientific) en 1 litro de THF anhidro. Se agitó a temperatura ambiente mientras se añadía *n*-butillitio (175 ml, 437 mmol) a través de una jeringa de plástico de 60 ml con una aguja de calibre 20 que regulaba el flujo gota a gota. Se observó formación de un precipitado amarillo pálido. La reacción es una suspensión amarilla tras la adición completa de reactivo de litio. Se agitó 1 h a temperatura ambiente, después con agitación vigorosa se añadió clorotrimetilsilano (60 ml, 470 mmol) 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 solución amarilla. Se eliminó el disolvente THF con una corriente de N_2 para proporcionar un residuo oleoso, que luego se extrajo con 1 litro de pentano seco y se filtró a través de una almohadilla de celite en frita gruesa. Se eliminaron los compuestos volátiles a vacío para proporcionar un producto como aceite amarillo: 62,9 g, 79 %. 1H RMN (C_6D_6 , 250 MHz): δ -0,04 (s, $Si(CH_3)_3$), δ 1,81, (s, CH_3), δ 1,90 (s, CH_3), δ 2,67 (s, CH)

Síntesis de tricloruro de (tetrametilciclopentadienil)circonio



En una caja seca, se cargó $ZrCl_4$ sólido (30,0 g, 129 mmol) en un recipiente a presión Chemglass de 450 ml con barra de centrifugación magnética, suspendido en 100 ml de tolueno seco. Se dispensó 2,3,4,5-tetrametil-1-trimetilsilil-ciclopenta-2,4-dieno como un aceite de color amarillo (27,5 g, 142 mmol) y se enjuagó con 100 ml adicionales de tolueno seco. Se selló el recipiente a presión con un tapón roscado con una junta tórica de Viton, y se calentó sobre un manto de calentamiento de aluminio ajustado a 110 °C durante 90 min. La disolución se oscurece con el tiempo, y estaban presentes componentes insolubles durante la reacción. Se dejó agitar el recipiente durante la noche y se enfrió hasta temperatura ambiente. Se abrió el recipiente y se redujo el volumen de disolvente bajo corriente de N_2 , proporcionando un lodo rojo espeso. Se extrajo con 2 x 50 ml de pentano seco, luego con 100 ml de éter seco. Se eliminó la disolución roja y se recuperó el producto como un sólido rojo pálido: 35,4 g, 85 %. 1H RMN (C_6D_6 , 250 MHz): δ 1,89 (br s, CH_3), δ 2,05 (br s, CH_3), δ 5,78 (br s, CH)

Síntesis de 1,3-dimetilindeno



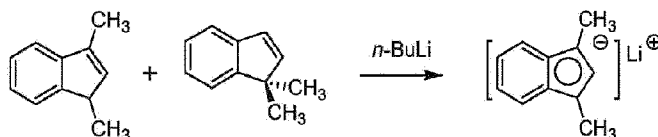
1-metil-indenillitio: Se disolvió 3-metilindeno recién destilado (33,75 g, 259,24 mmol) en pentano (1 L). Se añadieron Et_2O (10 ml), después *n*-butil-litio 1,6 M en hexanos (107 mL, 171,2 mmol) y *n*-butil-litio 2,5 M en hexanos (34,2 mL, 85,5 mmol) a la solución en agitación transparente. Se precipitó inmediatamente un sólido blanco escamoso. Después de agitar durante la noche, se filtró la suspensión y se secó el sólido blanco a vacío (33,88 g, 248,90 mmol, 97 %). 1H -RMN (THF- d_8): δ 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 dietil éter seco en un matraz de fondo redondo de 250 ml con una barra de agitación magnética Spinbar. El matraz se colocó en un baño frío de isohexano (-25 °C) en un dewar de boca ancha. En un matraz Erlenmeyer de 100 ml independiente, se preparó una disolución a temperatura ambiente de 1-metilindenillitio (3,50 g, 25,7 mmol) en 50 ml de dietil éter seco, proporcionando una disolución amarilla. Se realizó la adición lenta, gota a gota de la disolución de indenillitio a la disolución agitada fría de yodometano a lo largo de 15 min. Se continuó la agitación a baja temperatura durante 30 min, luego se retiró el baño frío y se dejó que la reacción se calentara hasta temperatura ambiente durante la noche. La disolución es blanca turbia después de agitar 15 h a temperatura ambiente. Se redujo el volumen de disolución bajo un flujo de nitrógeno, luego se evaporaron los compuestos volátiles a alto vacío. Se extrajeron los sólidos con 2x80 ml de isohexano y se filtraron a través de una almohadilla de celite sobre frita gruesa. Se evaporaron los filtrados a alto

vacío para proporcionar un aceite marrón. Se disolvió en 5 ml de diclorometano y se cargó mediante pipeta en una columna de gel de sílice (Biotage SNAP 100 g), eluyendo con diclorometano:isohexano (gradiente, 2-20 %). Se combinaron las fracciones y se evaporaron para proporcionar un aceite transparente. Se recogieron 2,54 g, 68 %.

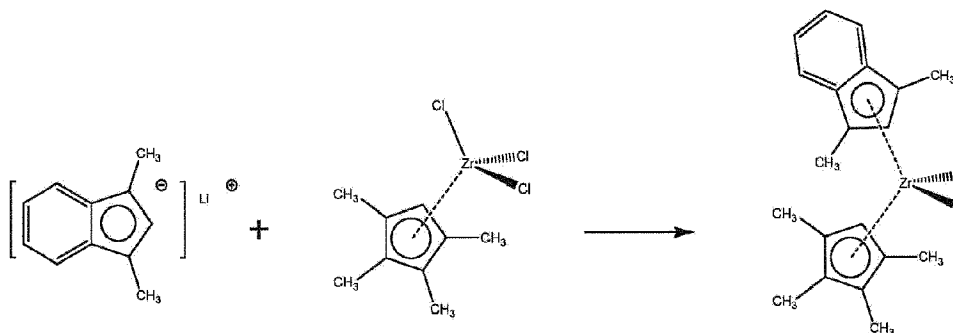
¹H RMN (C₆D₆, 500 MHz): δ 1,11 (d, J = 7,5 Hz, -CHCH₃), δ 1,96 (s, CH=CCH₃), δ 3,22 (m, CHCH₃), δ 5,91 (m, CH=CCH₃), δ 7,15-7,27 (CH aromático). La mezcla contiene el isómero menor 3,3-dimetilindeno en una relación 1:10 con el producto deseado. δ 1,17 (s, CH₃), δ 6,14 (d, J=5,5 Hz, CHH), δ 6,51 (d, J=5,5 Hz, CHH).

Síntesis de 1,3-dimetilindenil litio



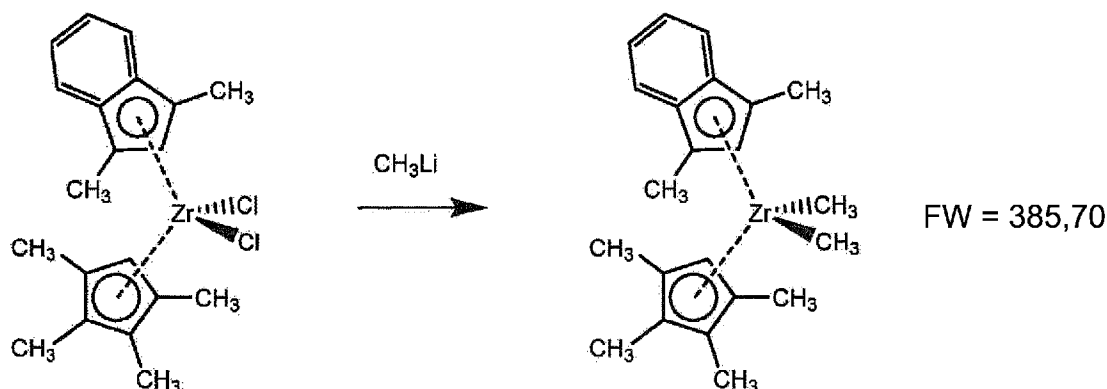
Se disolvieron 2,54 g (17,6 mmol) de aceite transparente, una mezcla 10:1 de 1,3-dimetilindeno y 3,3-dimetilindeno, en 35 ml de pentano seco. Se agitó a temperatura ambiente, se añadió lentamente, gota a gota como 6,2 ml de una disolución en hexano 2,5 M de n-butililitio (15,5 mmol). Se formó inmediatamente un precipitado blanco. Se agitó a temperatura ambiente durante 45 min, luego 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 °C) durante 60 min. Se filtró el sobrenadante y se secó al vacío hasta polvo blanco, 2,34 g (88 %) y se usó tal cual para la etapa de reacción posterior sin caracterización.

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



Se pesaron 3,50 g (10,98 mmol) de polvo beis de tricloruro de (tetrametilciclopentadienil) circonio en un frasco de vidrio de fondo plano de 100 ml con una barra de agitación magnética Spinbar. Se suspendieron en 80 ml de dietil éter seco. Se agitaron como 1,3-dimetilindenillitio (1,65 g, 10,99 mmol) añadido como polvo a lo largo de varios minutos. Se enjuagaron con 20 ml adicionales de éter. Se tapó el frasco y se agitó durante la noche a temperatura ambiente. Se mezcló una suspensión amarilla después de agitar 15 h a temperatura ambiente. Se evaporaron los compuestos volátiles a alto vacío, luego se extrajo el residuo con 2 x 80 ml de diclorometano. Se filtraron a través de un lecho de Celite en frita gruesa. Se concentraron a vacío y se filtraron nuevamente a través de Celite nuevo en frita gruesa. Se secaron a vacío para dar un polvo amarillo suelto libre, 3,6 g (77 %). ¹H RMN (CD₂Cl₂, 500 MHz): δ 1,89 (s, CH₃ de Cp^{Me4}), δ 1,90 (s, CH₃ de Cp^{Me4}), δ 2,40 (s, CH₃ de fragmento C₉), δ 5,67 (s, CH de Cp^{Me4}), δ 6,33 (s, CH de fragmento C₉), δ 7,24 (AA'BB', CH aromático de fragmento C₉), δ 7,52 (AA'BB', CH aromático de fragmento C₉). Contiene aproximadamente el 15 % de dietil éter.

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



En la caja seca, se suspendió polvo amarillo brillante de $(1,3\text{-Me}_2\text{Ind})(\text{Cp}^{\text{Me}_4})\text{ZrCl}_2$ (3,6 g, 8,4 mmol) en 75 ml de éter dietílico seco en un frasco de fondo plano de vidrio ámbar de 100 ml con barra giratoria magnética. Se enfrió el frasco a -10°C en baño de isohexano, se agitó como solución de metil-litio (1,6 M en éter) se suministró mediante jeringa en porciones (4 x 3 ml, 19,2 mmol). Se tapó el frasco con una membrana de goma y se agitó durante la noche, permitiendo que el baño frío se calentara lentamente hasta temperatura ambiente. Se evaporó la suspensión hasta sequedad a alto vacío. Se extrajo con 3 x 50 ml de diclorometano y se filtró a través de Celite en frita gruesa. Se concentró bajo corriente de nitrógeno, luego se añadió pentano. Luego se agitó 15 min, después se evaporaron los compuestos volátiles. Se lavaron los sólidos con pentano frío, se secaron a vacío. Se recogió como polvo beis, 1,67 g; segunda recogida recuperada del filtrado, 0,52 g. El rendimiento combinado es de 2,19 g, 67 %. ^1H RMN (CD_2Cl_2 , 500 MHz): δ -1,22 (s, ZrCH_3), 1,78 (s, CH_3 del fragmento Cp^{Me_4}), 1,87 (s, CH_3 del fragmento Cp^{Me_4}), 2,25 (s, CH_3 del fragmento C_9), 4,92 (s, CH del fragmento Cp^{Me_4}), 5,60 (s, CH del fragmento C_9), 7,14 (AA'BB', CH aromático del fragmento C_9), 7,44 (AA'BB', CH aromático del fragmento C_9). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (CD_2Cl_2 , 125 MHz): δ 11,64 (CH_3 del fragmento Cp^{Me_4}), 12,91 (CH_3 del fragmento C_9), 13,25 (CH_3 del fragmento Cp^{Me_4}), 37,23 (ZrCH_3), 106,34 (CH del fragmento Cp^{Me_4}), 115,55 (CH del fragmento C_9); resonancias cuaternarias de ^{13}C 107,36, 117,51, 122,69, 125,06.

Síntesis de Meso-O(1-SiMe₂Indenil)₂zirconio dimetilo (V-A)

A una suspensión de *meso*-O- (SiMe₂Indenil)₂ZrCl₂ (adquirido de Süd-Chemie Catalytica; 40,0 g; 83,2 mmol) en aproximadamente 300 mL de éter se 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 las sustancias 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 dando como resultado la formación de un sólido cristalino que se aisló por filtración, se lavó con pentano y se secó al vacío. El rendimiento fue de 26,0 g. ^1H RMN δ (C_6D_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 catalizador

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 luego se fluidizó con gas N₂ seco a una velocidad de flujo de 3398 cm³/s (0,12 pies³/s). Después de esto, se elevó la temperatura hasta 200°C en un período de 2 h. Después de mantener a 200°C durante 2 h, se elevó la temperatura hasta 610°C en un período de 6 h. Después de mantener a 610°C durante 4 h, se dejó enfriar la temperatura hasta temperatura ambiente a lo largo de 12 h. La sílice se transfirió bajo N₂ a un APC y luego se almacenó bajo presión de N₂ (0,14 MPa (20 psig)).

Preparación de metilaluminoxano 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 solución al 30 % en peso de metilaluminoxano en tolueno (874 g, 4,52 mol). Se extrajo la sílice con tolueno (200 ml), luego se calentó la mezcla hasta 90°C durante 3 h. Después de eso, se eliminaron los compuestos volátiles mediante aplicación de vacío y calor suave (40°C) durante la noche, después se dejó enfriar el sólido hasta temperatura ambiente.

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

En una caja seca purgada con N₂, 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 solución se añadió a continuación a la suspensión en agitación. 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 salino de laboratorio

Bajo una atmósfera de N₂, se cargó un autoclave de 2 L con sal seca (200 g) y SMAO (3 g). A una presión de 13,8 kPa (2 psig) N₂, se añadió 1-hexeno seco y desgasificado (véanse las Tablas 10 y 11) al reactor con una jeringa. El reactor se selló, se calentó a 80°C mientras se agitaba el lecho, luego se cargó con N₂ a una presión de 0,14 MPa (20 psig). A continuación, se inyectó catalizador sólido en el reactor con etileno a una presión de 1,52 MPa (220 psig); se permitió el flujo de etileno en el transcurso de la operación. La temperatura se elevó a 85°C . Se alimentó hexeno al reactor como una relación al flujo de etileno (0,08 g/g). El hidrógeno se alimentó al reactor como una relación al flujo de etileno según la descripción en la Tabla 10. Las relaciones de hidrógeno y etileno se midieron mediante análisis de GC en línea. Las polimerizaciones se detuvieron después de 1 h ventilando el reactor, enfriando a temperatura ambiente y después exponiendo al aire. La sal se eliminó agitando el producto bruto en agua. El polímero se obtuvo por filtración y después se secó en un horno de vacío.

Preparaciones de catalizadores a gran escala para pruebas de planta piloto en fase gaseosa de 24 pulgadas de diámetro

Se cargó un matraz de Morton de 3 bocas de 5 l con pentano (4 l) y luego se agitó (140 rpm) con un agitador mecánico mientras se cargó con SMAO (375 g). Se añadió una solución que contenía (1-EtInd)₂ZrMe₂ (IV-A/B), HfPMe₂ (III) y tolueno con un embudo de adición durante el transcurso de una hora. La suspensión adoptó un color verde y se dejó agitar durante una hora adicional. Luego se filtró la mezcla y se secó a vacío durante un total de 8 horas. Los resultados se muestran en la Tabla 12.

Tabla 10: Condiciones de alimentación para experimentos de laboratorio en reactores de lecho salino

SMAO-Metaloceno	Carga inicial C6 (mL)	Carga inicial H2 (sccm)	Relación de alimentación C6/C2 (g/g)	Relación de alimentación H2/C2 (mg/g)	Cantidad de cat usada (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 11: Resultados de polimerización para experimentos de laboratorio en reactores de lecho salino

SMAO-Metaloceno	Productividad (g/g)	Promedio H2/C2 (ppm/mol)	Mn /1000	Mw/1000	Mz /1000	Mw/Mn	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

SMAO-Metaloceno	Productividad (g/g)	Promedio H ₂ /C ₂ (ppm/mol)	Mn /1000	Mw/1000	Mz /1000	Mw/Mn	Contenido de SCB Me/1000C (Corr)
III	4677	10,2	21	63	128	3,0	10,3

Tabla 12: Combinaciones de mezclas

(1EtInd) ₂ ZrMe ₂ (IV-A/B)		(CpPr) ₂ HfMe ₂ (III)		(1EtInd) ₂ ZrMe ₂ /
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

Preparación del catalizador 75 % HfPMe₂/ 25 % (1-EtInd)₂ZrMe₂ Lote 2 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 la forma UT-331-143. Para el segundo lote, se añadieron en primer lugar 4 l de pentano al matraz de Morton seguido de SMAO, por lo que no se produjo la aglutinación. Se prepararon dos soluciones separadas con 2,87 g (7,09 mmol) de (1-EtInd)₂ZrMe₂ y 8,94 g (20,95 mmol) de HfPMe₂ en 20 mL de tolueno.

Preparación del catalizador 50 % HfPMe₂/ 50 % (1-EtInd)₂ZrMe₂ Lote 1 y 2

Se usó el mismo procedimiento usado para preparar el segundo lote de catalizador 75/25 para ambos conjuntos de catalizador 50/50. El lote 1 usó SMAO de UT-331-143, 5,75 g (14,10 mmol) de (1-EtInd)₂ZrMe₂ y 5,97 g (14,11 mmol) de HfPMe₂. El lote 2 usó SMAO de UT-331-144, 5,75 g (14,09 mmol) de (1-EtInd)₂ZrMe₂ y 5,97 g (14,11 mmol) de HfPMe₂.

Mezclado de los catalizadores

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

Preparaciones de catalizador secadas por pulverización

HfP seco por pulverización bajo (SD-(III)). La suspensión de materia prima se preparó añadiendo primero 10 % en peso de MAO (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), después la suspensión resultante se mezcló durante otra hora a ~ 38 - 40 °C antes de pulverizar. El catalizador se secó por 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. El rendimiento fue de 2289 g (85 %). Los datos analíticos se indican en la Tabla 13.

Tabla 13: Datos analíticos para HfP compatible (III)

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

Descripción del reactor de fase gaseosa de 24 pulgadas de diámetro

La polimerización se llevó a cabo en un reactor de lecho fluidizado en fase gaseosa continuo que tenía una sección recta de 61 cm (24 pulg.) 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 en la anchura más grande. El lecho fluidizado se compone de gránulos de polímero. Las corrientes de alimentación gaseosas de etileno e hidrógeno junto con 1-hexeno líquido se mezclaron juntas en una disposición de mezcla en T y se introdujeron debajo del lecho del reactor en la línea de gas de reciclado. Los caudales individuales de etileno, hidrógeno y 1-hexeno se controlaron para mantener objetivos de composición fijos. La concentración de etileno se controló para mantener una presión parcial de etileno constante. Se controló el hidrógeno para mantener una relación molar de hidrógeno a etileno constante. Las concentraciones de todos los gases se midieron mediante un cromatógrafo de gases en línea para asegurar una composición relativamente constante en la corriente de gas de reciclado.

El catalizador sólido se inyectó directamente en el lecho fluidizado usando nitrógeno purificado como vehículo. 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 el gas de reciclaje a través de la zona de reacción a una velocidad de gas superficial de 0,3 a 0,9 m/s (1-3 ft/s). El reactor se hizo funcionar a una presión total de 2068 kPa (300 psig) manométricos. Para mantener una temperatura de reactor constante, la temperatura del gas de reciclaje se ajustó continuamente hacia arriba o hacia abajo para acomodar cualquier cambio en la velocidad de generación de calor debido a la polimerización.

Una solución de agentes antiestáticos en hexano (estearato de aluminio 1:1: N-nonildietanolamina al 20 % en peso) se alimentó al reactor usando una mezcla de isopentano y nitrógeno a una velocidad tal que también mantenía aproximadamente 30 ppm de agentes antiestáticos en el lecho fluidizado.

El lecho fluidizado se mantuvo a una altura constante retirando una porción del lecho a una velocidad igual a la velocidad de formación del producto en partículas. El producto se eliminó de forma semicontinua a través de una serie de válvulas en una cámara de volumen fijo, que se ventiló simultáneamente de nuevo al reactor para permitir la eliminación altamente eficiente del producto, mientras que al mismo tiempo se recicla una gran parte de los gases sin reaccionar de nuevo al reactor. Este producto se purgó para eliminar los hidrocarburos arrastrados y se trató con una pequeña corriente de nitrógeno humidificado para desactivar cualquier cantidad de trazas de catalizador residual y cocatalizador.

Resumen de la ejecución

En la Tabla 14 se muestran ejemplos de condiciones de ejecución para las polimerizaciones.

Tabla 14: Condiciones de ejecución para las polimerizaciones en un reactor de fase gaseosa de 24 pulgadas de diámetro

Ejemplo de polimerización				
MCN	(III)	3:1 (III):(IV-A/B)	3:1 (III):(IV-A/B)	3:1 (III):(IV-A/B)
Densidad del cat g/cc	0,34	0,40	0,40	0,40
Polímero total producido	4853	11386	4452	3058
Rotación del lecho (parte completa)	6,98	16,42	6,41	4,40
Tiempo de permanencia	4,21	4,26	4,48	4,55
Concentración de C2 (% en moles)	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
Relación del analizador H2/C2 (ppm/% en moles)	4,19	4,50	4,23	3,31
Cono de hexeno (% en moles)	1,20	1,90	1,47	1,56
Relación del analizador 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)
Relación de flujo H2/C2 (Mlb/lb)	0,059	0,166	0,149	0,116
Relación de flujo C6/C2	0,0988	0,1335	0,0991	0,1040
IC5 (% en moles)	2,5	2,2	2,4	2,3
Cono de N2 (% en moles)	26,39	25,77	26,08	26,03
Caudal másico de ventilación del reactor (kg/h) ((lb/h))	7,56 (16,67)	7,97 (17,57)	3,21 (7,08)	8,23 (18,15)
Presión del reactor (Mpa) ((psia))	2,17 (314,5)	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 (0,409)	2,62 (0,380)	2,76 (0,400)	2,87 (0,416)
dp de la placa (m H2O) ((“H2O))	2,34 (91,97)	2,34 (92,24)	2,30 (90,62)	2,32 (91,48)
Velocidad del gas (m/s) ((ft/seg))	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)

	Ejemplo de polimerización				
	MCN	(III)	3:1 (III):(IV-A/B)	3:1 (III):(IV-A/B)	3:1 (III):(IV-A/B)
5	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/m³) ((lb/ft³))	285 (17,80)	304 (18,95)	306 (19,08)	305 (19,07)
	Pres dif sec exp (cm H2O) ((pulgada H2O))	16,1 (6,35)	12,6 (4,96)	11,7 (4,59)	11,8 (4,63)
10	Caudal de alimentación del cat (segundos)	21,00	15,00	16,00	16,00
	Caudal de alimentación del cat (g/h)	9,07	12,43	11,55	11,55
	Eficiencia del alimentador de cat (%)	1,10	0,93	0,92	0,92
15	Barrido de N2 con aditivo de continuidad kg/h (lb/h)	0,59 (1,3)	0,59 (1,3)	0,59(1,3)	0,59 (1,3)
	Lavado de IC5 con aditivo de continuidad kg/h (lb/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)
20	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)
	Caudal de producción (kg/h) ((lb/h)) gotas	74,8 (165,0)	73,8 (162,8)	70,3 (155,0)	69,3 (152,8)
	Equilibrio matl actividad del cat (g/g)	8264	5944	6092	6005
25	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
30	Densidad (g/cc)	0,9196	0,9210	0,9263	0,9253

Tabla 14 (continuación): Condiciones de ejecución para las polimerizaciones en un reactor de fase gaseosa de 24 pulgadas de diámetro

	Ejemplo de polimerización			
	Ejemplo de catalizador			
	MCN	1:1 (III):(IV-A/B)	1:1 (III):(IV-A/B)	1:1 (III):(IV-A/B)
40	Densidad del cat g/cc	0,38	0,38	0,38
	Polímero total producido	4338	3624	2359
45	Rotación del lecho (parte completa)	6,26	5,22	3,43
	Tiempo de permanencia	5,19	4,86	5,58
	Concentración de C2 (% en moles)	69,8	70,0	69,0
50	Presión parcial de C2 (MPa) ((psia))	1,52 (220)	1,52 (220)	1,38 (200)
	Concentración de H2 (ppm)	294	321	192
	Relación del analizador H2/C2 (ppm/% en moles)	4,21	4,59	2,78
55	Cono de hexeno (% en moles)	1,74	2,14	2,41
	Relación del analizador C6/C2	0,0249	0,0305	0,0350
	Alimentación de C2 (kg/h) ((lb/h))	78,0 (172)	78,9 (174)	40,4 (89)
60	Relación de flujo H2/C2 (Mlb/lb)	0,185	0,197	0,106
	Relación de flujo C6/C2	0,0988	0,1330	0,1347
	IC5 (% en moles)	2,4	2,2	2,3
65	Cono de N2 (% en moles)	26,00	25,60	26,30

	Ejemplo de polimerización			
	Ejemplo de catalizador			
5	MCN	1:1 (III):(IV-A/B)	1:1 (III):(IV-A/B)	1:1 (III):(IV-A/B)
	Caudal másico de ventilación del reactor (kg/h) ((lb/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)
10	Temperatura del lecho (grados C)	78,9	78,8	78,2
	dp del intercambiador (KPa) ((psi))	2,57 (0,373)	2,65 (0,385)	2,99 (0,433)
	dp en la placa ("H ₂ O)	92,07	92,45	96,76
15	Velocidad del gas (m/s) ((ft/seg))	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)
20	Densidad del lecho fluidizado (kg/m ³) ((lb/ft ³))	304 (18,96)	297 (18,51)	318 (19,88)
	Pres dif sec exp (cm H ₂ O) ((pulgada H ₂ O))	12,6 (4,98)	15,0 (5,91)	10,4 (4,08)
	Caudal de alimentación del cat (segundos)	17,00	17,00	16,00
25	Caudal de alimentación del cat (g/h)	10,63	10,63	11,30
	Eficiencia del alimentador de cat (%)	0,94	0,94	0,94
	Barrido de N ₂ con aditivo de continuidad kg/h (lb/h)	0,59 (1,3)	0,59 (1,3)	0,59 (1,3)
30	Lavado de IC5 con aditivo de continuidad kg/h (lb/h)	1,81 (4,0)	1,81 (4,0)	1,63 (3,6)
	Flujo de N ₂ al anillo con cat kg/h (lb/h)	1,45 (3,2)	1,45 (3,2)	1,45 (3,2)
	Flujo de N ₂ con cat kg/h (lb/h)	1,36 (3,0)	1,36 (3,0)	1,36 (3,0)
35	Caudal de producción (kg/h) ((lb/h)) gotas	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 ₂)	4,86	6,17	2,20
40	HLMI (I ₂ 1)	239,08	319,27	99,04
	MFR (I ₂ 1/I ₂)	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 pulg.) de diámetro

Para las polimerizaciones se utilizó un reactor de lecho fluidizado en fase gaseosa de 0,35 metros de diámetro interno y 2,3 metros de altura de lecho, con los resultados mostrados en la Tabla 15. El lecho fluidizado estaba constituido por gránulos de polímero y las corrientes de alimentación gaseosas de etileno e hidrógeno junto con el comonomero de 1-hexeno líquido se introdujeron por debajo del lecho del reactor en la línea de gas de reciclado. Los caudales individuales de etileno, hidrógeno y 1-hexeno se controlaron para mantener objetivos de composición fijos. La concentración de etileno se controló para mantener una presión parcial de etileno constante. El hidrógeno se controló para mantener constante la relación molar de hidrógeno a 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 reciclado. El lecho de reacción de partículas de polímero en crecimiento se mantuvo en un estado fluidizado mediante el flujo continuo de la alimentación de reposición y el gas de reciclado a través de la zona de reacción. Se usó una velocidad superficial del gas de 0,6-0,9 metros/s para conseguir esto. El lecho fluidizado se mantuvo a una altura constante retirando una porción del lecho a una velocidad igual a la velocidad de formación del producto en partículas. La tasa de producción de polímero estuvo en el intervalo de 15-25 kg/hora. El producto se retiró de forma semicontinua mediante una serie de válvulas en una cámara de volumen fijo. Este producto se purgó para eliminar los hidrocarburos arrastrados y se trató con una pequeña corriente de nitrógeno humidificado para desactivar cualquier cantidad traza de catalizador residual.

El catalizador sólido se dispersó en aceite mineral desgasificado y seco como una suspensión nominal al 18 % en peso y se puso en contacto con la solución del catalizador de ajuste durante unos segundos a minutos antes de inyectarlo directamente en el lecho fluidizado usando 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 como una solución, y se diluyó sustancialmente con isopentano a una concentración de aproximadamente 0,015 % en peso antes de mezclarse en línea con el componente catalizador de suspensión de manera continua antes de la inyección al reactor. Las alimentaciones relativas del catalizador en suspensión y el catalizador de ajuste se controlaron para lograr una relación de alimentación objetivo de sus metales de polimerización activos, y las alimentaciones se ajustaron en consecuencia para la tasa de producción total de polímero y las cantidades relativas de polímero producidas por cada catalizador basadas en cierto modo en el índice de flujo de polímero MFR y la densidad, mientras que también modifican la temperatura de reacción y las composiciones de gas 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 de reciclaje a través de la zona de reacción a una velocidad de gas superficial en aproximadamente el intervalo de 0,61 a 0,67 m/s (2,0 a 2,2 ft/s). El reactor se hizo funcionar a una presión total de aproximadamente 2413 kPa (350 psig) manométricos. Para mantener una temperatura de lecho fluidizado constante en el reactor, la temperatura del gas de reciclado se ajustó continuamente hacia arriba o hacia abajo haciendo pasar el gas de recirculación a través de los tubos de un intercambiador de calor de carcasa y tubos con agua de enfriamiento en el lado de la carcasa para acomodar cualquier cambio en la tasa de generación de calor debido a la polimerización.

Una mezcla en suspensión de agentes antiestáticos en aceite mineral desgasificado y seco (estearato de aluminio 1:1: N-nonildietanolamina a una concentración del 20 % en peso) se alimentó al reactor usando una mezcla de isopentano y nitrógeno a una velocidad tal que se alcanzara una concentración de entre 38 y 123 ppm en peso de agentes antiestáticos en el lecho fluidizado. (fila 128) Se empleó opcionalmente isopentano y/o nitrógeno para ayudar a transportar y dispersar la mezcla de suspensión de agente antiestático en el lecho fluidizado del reactor a través de un ladrón de tubos de inyección de 0,318 cm (1/8 de pulgada) a 0,476 cm (3/16 de pulgada) que se extiende unas pocas pulgadas en el lecho desde la pared lateral del reactor.

El lecho fluidizado se mantuvo a una altura constante retirando una porción del lecho a una velocidad igual a la velocidad de formación del producto en partículas. El producto se retiró de forma semicontinua a través de una serie de válvulas en una cámara de descarga de volumen fijo. Este producto se purgó para eliminar los hidrocarburos arrastrados y se trató con una pequeña corriente de nitrógeno humidificado inmediatamente después de la descarga a un tambor de fiberpak receptor para desactivar cualquier cantidad traza de catalizador residual y cocatalizador.

Todos los valores numéricos son “aproximadamente” o “de manera aproximada” el valor indicado, y tienen en cuenta el error experimental y las variaciones que se esperaría por un experto en la técnica. Además, se han definido anteriormente diversos términos. En la medida en que un término usado en una reivindicación no se ha definido anteriormente, debe proporcionarse la definición más amplia de personas en la técnica pertinente que han dado ese término como se refleja en al menos una publicación impresa o patente emitida.

Tabla 15: Experimentos de polimerización en un reactor de fase gaseosa de 13,25 pulgadas de diámetro

Ejemplo de polimerización	1	2	3A	3B
Metaloceno de ajuste	Ninguno	Ninguno	IV-A/B	IV-A/B
Catalizador de base	SD-(III)	SD-(III)	SD-(III)	SD-(III)
Datos del promedio de rotaciones de lecho parciales	1,81	1,80	1,74	2,22
BTO parciales	17,22	5,40	6,95	5,18
Caudal de producción (kg/h) ((lb/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 (220,3)	1,52 (220,0)
Presión parcial de C2 (MPa) ((Bar))	1,50 (14,99)	1,50 (15,01)	1,50 (14,99)	1,50 (14,98)
Razón de conc. de H2/C2 (ppm/% en m.)	4,61	3,84	3,74	3,74
Razón de conc. de C6/C2 (m/m)	0,01527	0,01539	0,01835	0,01729
Etileno (% en moles)	61,03	61,05	61,34	61,26
Isopentano (% en moles)	12,06	12,16	12,35	12,35
Nitrógeno (% en moles)	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 (12,01)	5,45 (12,01)
Presión RX (Mpa) ((psig))	2,41 (349,07)	2,41 (349,06)	2,41 (349,19)	2,41 349,18)

	Ejemplo de polimerización	1	2	3A	3B
	Temperatura de Rxn (°C)	85,00	84,99	85,00	85,00
5	Peso del lecho (kg) ((lb))	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)
	Cono de aditivo de continuidad (ppm en peso prod.)	54,4	73,4	75,3	90,3
10	Flujo de la solución de ajuste (g/h)			120,0	79,7
	Flujo del catalizador de ajuste (g/h)			0,0180	0,0119
	Caudal del cat de suspensión	9,50	10,00	7,00	7,00
15	Flujo de IC5 del tubo interior del cat de suspensión (kg/h) ((lb/h))	1,37 (3,01)	1,36 (3,00)	1,36 (3,00)	1,36 (3,00)
	Flujo de N2 del tubo interior del cat de suspensión (kg/h) ((lb/h))	2,27 (5,00)	2,27 (5,00)	2,27 (5,00)	2,27 (5,00)
20	Flujo de IC5 del tubo exterior del cat de suspensión (kg/h) ((lb/h))	5,45 (12,01)	5,45 (12,01)	5,45 (12,01)	5,45 (12,01)
	Flujo de N2 del tubo exterior del cat de suspensión (kg/h) ((lb/h))	2,28 (5,02)	2,27 (5,01)	2,28 (5,02)	2,27 (5,00)
25	Flujo del pleno (kg/h) ((lb/h))	28,1 (62,01)	28,4 (62,56)	26,5 (58,42)	25,6 (56,40)
	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
30	Índice de fusión de alta carga (dq/min)	18,2	11,7	83,2	37,0
	MFR (HLM/MI)	25,0	23,9	49,4	36,6
	MFR I21/I5	8,6	8,4	14,5	11,9
35	Densidad (g/cc)	0,9201	0,9194	0,9340	0,9281
	Densidad aparente (kg/m³) ((lb/ft³))	384 (24,00)	392 (24,50)	519 (32,40)	503 (31,43)
	Densidad aparente del vertido (g/cc)	0,3846	0,3926	0,5192	0,5037
40	Cat Prod (Eq matl)	7.801	7.373	9.956	8.300

Tabla 15 (continuación): Experimentos de polimerización en un reactor de fase gaseosa de 13,25 pulgadas de diámetro

45	Ejemplo de polimerización	4B	4A	5B	5A
	Metaloceno de ajuste	IV-C	IV-C	IV-D	IV-D
	Catalizador de base	SD-(III)	SD-(III)	SD-(III)	SD-(III)
50	Datos del promedio de rotaciones de lecho parciales	2,13	3,00	2,12	2,63
	BTO parciales	5,68	6,00	5,65	5,26
	Caudal de producción (kg/h) ((lb/h))	9,34 (20,6)	9,93 (21,9)	9,39 (20,7)	8,71 (19,2)
55	Tiempo de residencia (h)	4,22	4,00	4,25	4,56
	Presión parcial de C2 (MPa) ((psia))	1,52 (220,0)	1,52 (220,0)	1,52 (220,0)	1,52 (220,2)
	Presión parcial de C2 (MPa) ((Bar))	1,50 (14,98)	1,50 (14,97)	1,50 (14,98)	1,50 (14,99)
60	Razón de conc. de H2/C2 (ppm/% en m.)	3,78	3,78	3,80	3,74
	Razón de conc. de C6/C2 (m/m)	0,01742	0,01823	0,01614	0,01709
	Etileno (% en moles)	60,95	60,79	60,97	61,29
65	Isopentano (% en moles)	12,30	12,31	12,26	12,42

ES 2 987 617 T3

	Ejemplo de polimerización	4B	4A	5B	5A
	Nitrógeno (% en moles)	26,46	26,31	26,58	26,49
5	Alimentación de isopentano (kg/h) ((lb/h))	5,45 (12,01)	5,45 (12,01)	5,45 (12,01)	5,45 (12,01)
	Presión RX (MPa) ((psig))	2,41 (349,19)	2,41 (349,15)	2,41 (349,16)	2,41 (349,16)
	Temperatura de Rxn (°C)	85,00	85,00	85,00	85,00
10	Peso del lecho (kg) ((lb))	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)
	Cono de aditivo de continuidad (ppm en peso prod.)	91,0	85,5	90,7	97,6
15	Flujo de la solución de ajuste (g/h)	80,0	120,0	80,0	119,8
	Flujo del catalizador de ajuste (g/h)	0,0120	0,0180	0,0120	0,0180
	Caudal del cat de suspensión	7,00	7,00	7,00	7,00
20	Flujo de IC5 del tubo interior del cat de suspensión (kg/h) ((lb/h))	1,36 (3,00)	1,36 (3,00)	1,36 (3,00)	1,36 (3,00)
	Flujo de N2 del tubo interior del cat de suspensión (kg/h) ((lb/h))	2,27 (5,00)	2,27 (5,00)	2,27 (5,00)	2,27 (5,00)
25	Flujo de IC5 del tubo exterior del cat de suspensión (kg/h) ((lb/h))	5,45 (12,01)	5,45 (12,01)	5,45 (12,01)	5,45 (12,01)
	Flujo de N2 del tubo exterior del cat de suspensión (kg/h) ((lb/h))	2,29 (5,04)	2,28 (5,02)	2,28 (5,02)	2,28 (5,03)
30	Flujo del pleno (kg/h) ((lb/h))	25,1 (55,29)	25,7 (56,68)	26,5 (58,46)	26,6 (58,70)
	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
35	Índice de fusión de alta carga (dg/min)	35,9	57,0	21,3	27,8
	MFR (HLM/MI)	29,1	33,1	23,3	25,5
	MFR I21/I5	10,0	10,9	8,4	9,0
40	Densidad (g/cc)	0,9274	0,9315	0,9221	0,9238
	Densidad aparente (kg/m³) ((lb/ft³))	481 (30,03)	495 (30,93)	486 (30,33)	503 (31,42)
	Densidad aparente del vertido (g/cc)	0,4813	0,4956	0,4861	0,5036
45	Cat Prod (Eq matl)	8.233	8.767	8.267	7.680

Tabla 15 (continuación): Experimentos de polimerización en un reactor de fase gaseosa de 13,25 pulgadas de diámetro

50	Ejemplo de polimerización	6B	6A	3C-1	3C-2
	Metaloceno de ajuste	V-A	V-A	IV-A/B	IV-A/B
	Catalizador de base	SD-(III)	SD-(III)	SD-(III)	SD-(III)
55	Datos del promedio de rotaciones de lecho parciales	1,40	1,88	1,02	1,38
	BTO parciales	4,19	5,02	3,07	3,46
	Tasa de producción (lb/h)	20,4	18,1	29,7	20,0
60	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 (221,2)	1,52 (220,0)
	Presión parcial de C2 (MPa) ((Bar))	1,50 (14,96)	1,50 (14,98)	1,51 (15,06)	1,50 (14,98)
65	Razón de conc. de H2/C2 (ppm/% en m.)	3,76	3,75	3,55	3,77

ES 2 987 617 T3

	Ejemplo de polimerización	6B	6A	3C-1	3C-2
	Razón de conc. de C6/C2 (m/m)	0,01595	0,01724	0,01692	0,01953
5	Etileno (% en moles)	61,02	61,03	61,47	60,84
	Isopentano (% en moles)	12,29	12,43	12,21	12,09
	Nitrógeno (% en moles)	26,72	26,35	26,32	26,47
10	Alimentación de isopentano (kg/h) ((lb/h))	5,45 (12,02)	5,45 (12,01)	5,45 (12,02)	5,45 (12,02)
	Presión de RX (psig)	349,15	349,12	349,18	349,17
	Temperatura de Rxn (°C)	85,00	85,00	84,99	85,00
15	Peso del lecho (kg) ((lb))	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)
	Cono de aditivo de continuidad (ppm en peso prod.)	91,7	103,6	63,2	93,7
20	Flujo de solución de recorte (g/h)	100,0	150,0	80,0	80,0
	Flujo del catalizador de ajuste (g/h)	0,0150	0,0225	0,0120	0,0120
	Caudal del cat de suspensión	7,00	7,00	7,50	5,00
25	Flujo de IC5 del tubo interior del cat de suspensión (kg/h) ((lb/h))	1,36 (3,00)	1,36 (3,00)	1,37 (3,01)	1,36 (3,00)
	Flujo de N2 del tubo interior del cat de suspensión (kg/h) ((lb/h))	2,27 (5,00)	2,27 (5,00)	2,27 (5,00)	2,27 (5,00)
30	Flujo de IC5 del tubo exterior del cat de suspensión (kg/h) ((lb/h))	5,45 (12,02)	5,45 (12,01)	5,45 (12,02)	5,45 (12,02)
	Flujo de N2 del tubo exterior del cat de suspensión (kg/h) ((lb/h))	2,28 (5,02)	2,28 (5,03)	2,26 (4,99)	2,28 (5,03)
35	Flujo del pleno (kg/h) ((lb/h))	27,1 (59,81)	27,1 (59,74)	30,1 (66,36)	29,6 (65,32)
	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
40	Índice de fusión de alta carga (dg/min)	14,6	19,0	13,4	10,8
	MFR (HLM/MI)	24,3	27,1	33,5	37,8
	MFR I21/I5	8,9	9,5	11,4	12,7
45	Densidad (g/cc)	0,9201	0,9234	0,9232	0,9206
	Densidad aparente (kg/m³) ((lb/ft³))	485 (30,25)	493 (30,77)	493 (30,80)	519 (32,40)
	Densidad aparente del vertido (g/cc)	0,4848	0,4930	0,4936	0,5192
50	Cat Prod (Eq matl)	8.178	7.233	11.076	11.200

Aunque lo anterior está dirigido a realizaciones de la presente invención, pueden concebirse otras realizaciones adicionales de la invención sin apartarse del alcance básico de la misma, y el alcance de la misma está determinado por las reivindicaciones que siguen.

REIVINDICACIONES

1. Un método para fabricar una poliolefina específica del producto, que comprende:
seleccionar una mezcla de catalizadores basada, al menos en parte, en un mapa de índice de polidispersidad (PDI),
en donde el mapa de polidispersidad se genera:

generando una pluralidad de polímeros para al menos dos catalizadores, en donde cada polímero se genera a una relación diferente de hidrógeno a etileno en presencia de cada uno de los al menos dos catalizadores, en donde uno de los al menos dos catalizadores genera un polímero de mayor peso molecular y otro de los al menos dos catalizadores genera un polímero de menor peso molecular;
calculando una fracción en peso del polímero de menor peso molecular (F_{lmw}) y una fracción en peso del polímero de mayor peso molecular (F_{hwm}) a partir de la cantidad de polímero generado por el primer catalizador en cada relación de hidrógeno a etileno y la cantidad de polímero generado por el segundo catalizador en cada relación de hidrógeno a etileno;
midiendo el peso molecular para cada polímero;
determinando la relación entre el peso molecular promedio en peso de los polímeros generados por cada uno de los al menos dos catalizadores y la relación de hidrógeno a etileno, en donde la relación entre el peso molecular promedio en peso y la relación de hidrógeno a etileno se determina a partir de un ajuste lineal de la ecuación:

$$1/M_w = \text{Intersección} + \text{Pendiente} * (H_2/C_2);$$

calculando un peso molecular promedio en peso para el polímero de mayor peso molecular (h_{mw}) y un peso molecular promedio en peso para el polímero de menor peso molecular (l_{mw}) a partir de la relación del peso molecular promedio en peso y la relación del hidrógeno a etileno; y
generando una familia de curvas de bPDI para polímeros que se prepararían usando una pluralidad de relaciones de una mezcla de los al menos dos catalizadores para cada una de una pluralidad de relaciones de hidrógeno a etileno, lo que comprende generar una curva de bPDI usando la relación bPDI = [F_{lmw}

$$+ F_{hwm} * (h_{mw}/l_{mw})] * [F_{lmw} * IPDI + F_{hwm} * hPDI * (l_{mw}/h_{mw})],$$

en donde:

IPDI es la polidispersidad del componente polimérico de menor peso molecular;
hPDI es la polidispersidad del componente polimérico de mayor peso molecular; y
IPDI y hPDI se miden para cada polímero;

seleccionando una relación para la mezcla de catalizadores de los al menos dos catalizadores que genera un polímero que tiene un bPDI que corresponde a un proceso de fabricación de polímeros; y
formando la poliolefina específica del producto usando la mezcla de catalizadores.

2. El método de la reivindicación 1, que comprende

calcular una relación-b como la relación de la intersección de un primer catalizador a la intersección para un segundo catalizador;
calcular una relación-m como la relación de la pendiente del primer catalizador a la pendiente para el segundo catalizador;
en donde:

relación-b / relación-m para la mezcla de catalizadores es menor que aproximadamente 2;
la relación-b para la mezcla de catalizadores es mayor que aproximadamente 5;
la relación-m para la mezcla de catalizadores es mayor que aproximadamente 5;
una polidispersidad del polímero de bajo peso molecular (IPDI) es mayor que aproximadamente 3,0; y
una polidispersidad del polímero de alto peso molecular (hPDI) es mayor que aproximadamente 3,0.

3. El método de la reivindicación 1, en donde el proceso de fabricación de polímero comprende moldeo por soplado, moldeo por inyección, soplado de película o rotomoldeo.

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

5. El método de la reivindicación 1, que comprende formar un producto a partir del polímero de poliolefina.
6. El método de la reivindicación 1, que comprende combinar continuamente una suspensión de componente de catalizador con una solución de componente de catalizador para formar un sistema catalítico comúnmente soportado.
7. El método de la reivindicación 1, que comprende:
medir una muestra del polímero de poliolefina para obtener una propiedad de producto inicial; y
cambiar un parámetro de proceso para obtener una segunda propiedad del producto, basándose, al menos en parte, en la propiedad inicial del producto.
8. El método de la reivindicación 7, en donde medir una muestra del polímero de poliolefina comprende medir la incorporación de comonomero en función de un peso molecular.
9. El método de la reivindicación 7, en donde medir una muestra comprende determinar una propiedad física de una muestra de plástico.
10. El método de la reivindicación 7, en donde medir 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 comonomero o cualquier combinación de los mismos.
11. El método de la reivindicación 7, en donde cambiar 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 7, en donde cambiar un parámetro de proceso comprende ajustar una temperatura del reactor.
13. El método de la reivindicación 7, en donde cambiar un parámetro de proceso comprende ajustar la presión parcial de etileno.
14. El método de la reivindicación 1, que comprende ajustar una relación de un comonomero a etileno dentro de un reactor de polimerización para controlar una distribución de composición, una distribución de peso molecular, un índice de fusión (I_2), o una relación de dos índices de fusión, o cualquier combinación de los mismos, del polímero de poliolefina.
15. El método de la reivindicación 1, que comprende ajustar una relación del hidrógeno a etileno dentro de un reactor de polimerización para controlar una distribución de composición, una distribución de peso molecular, un índice de fusión (I_2), o una relación de dos índices de fusión, o cualquier combinación de los mismos, del polímero de poliolefina.

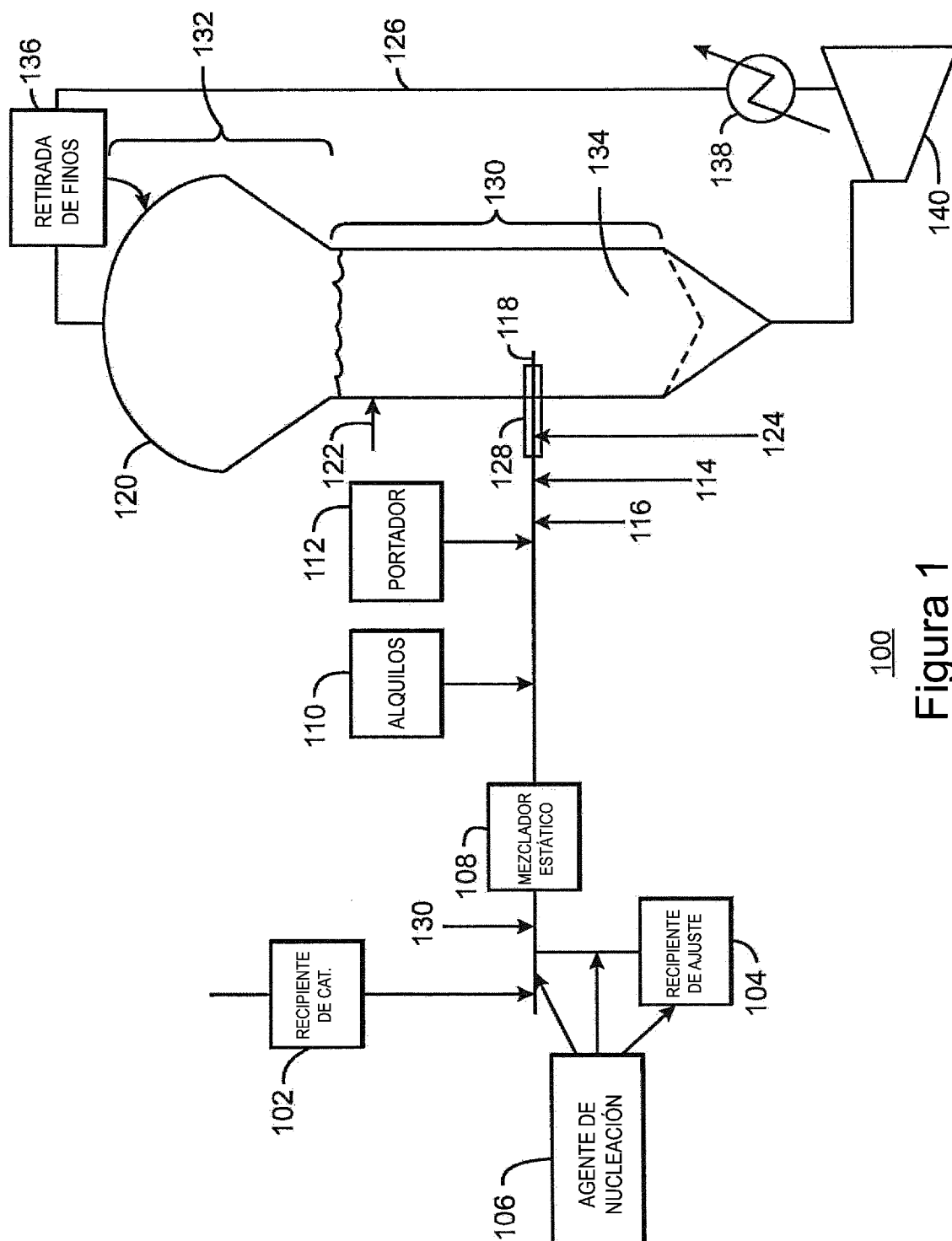
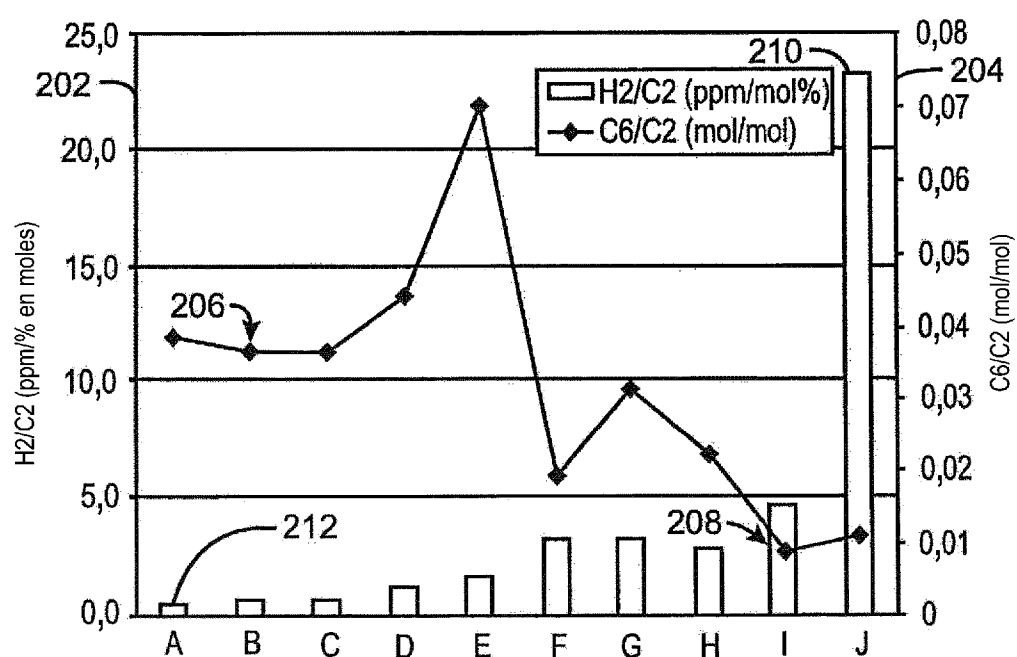
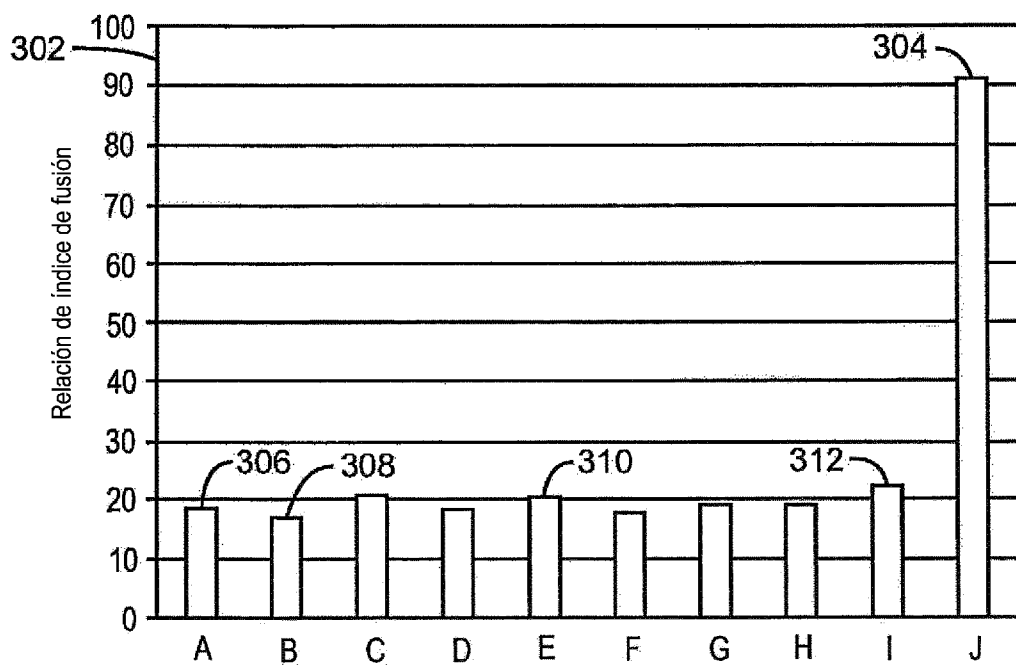


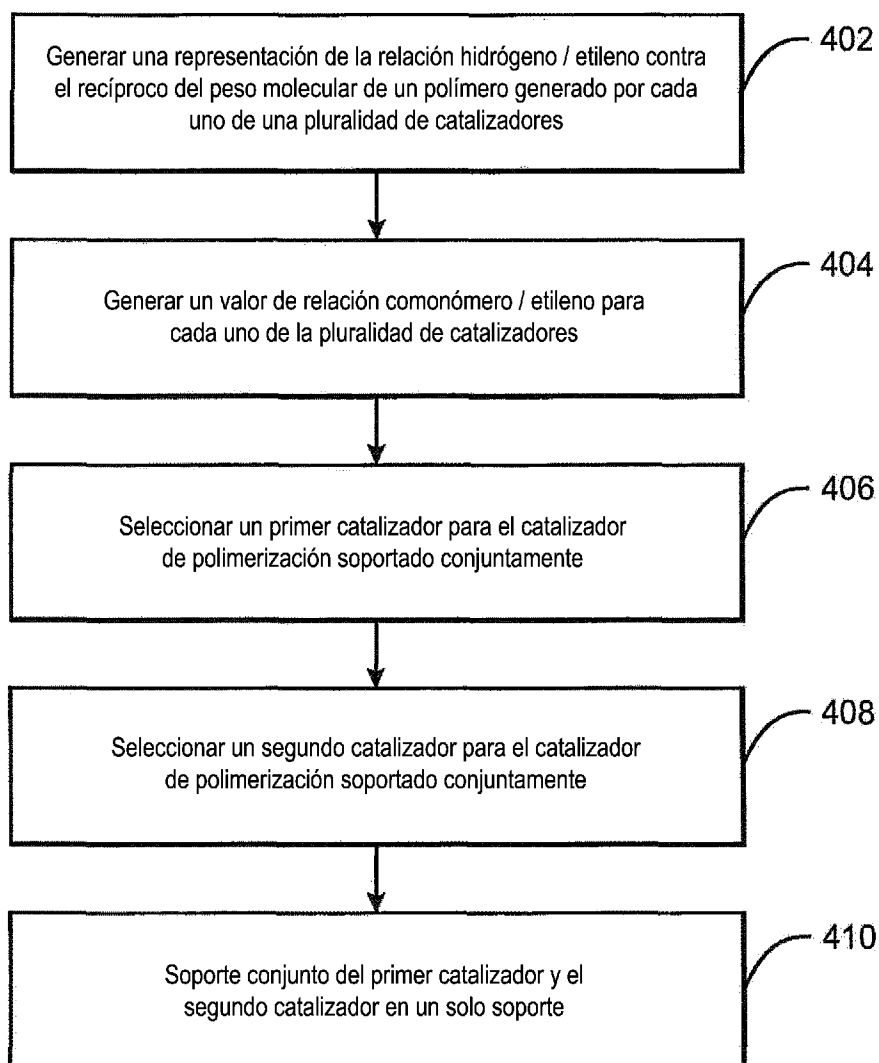
Figura 1



200
Figura 2



300
Figura 3



400
Figura 4

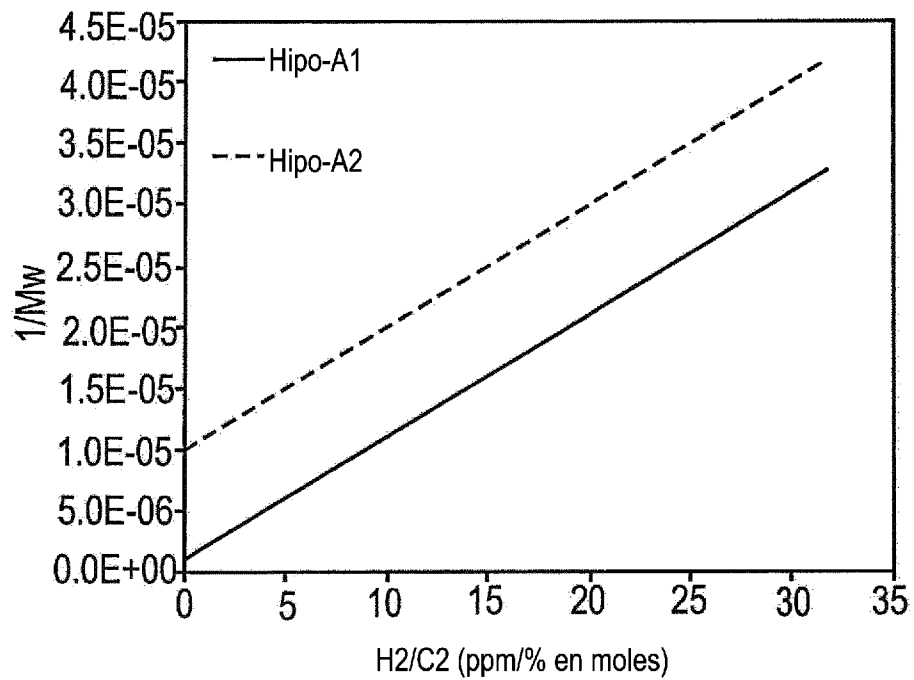


Figura 5A

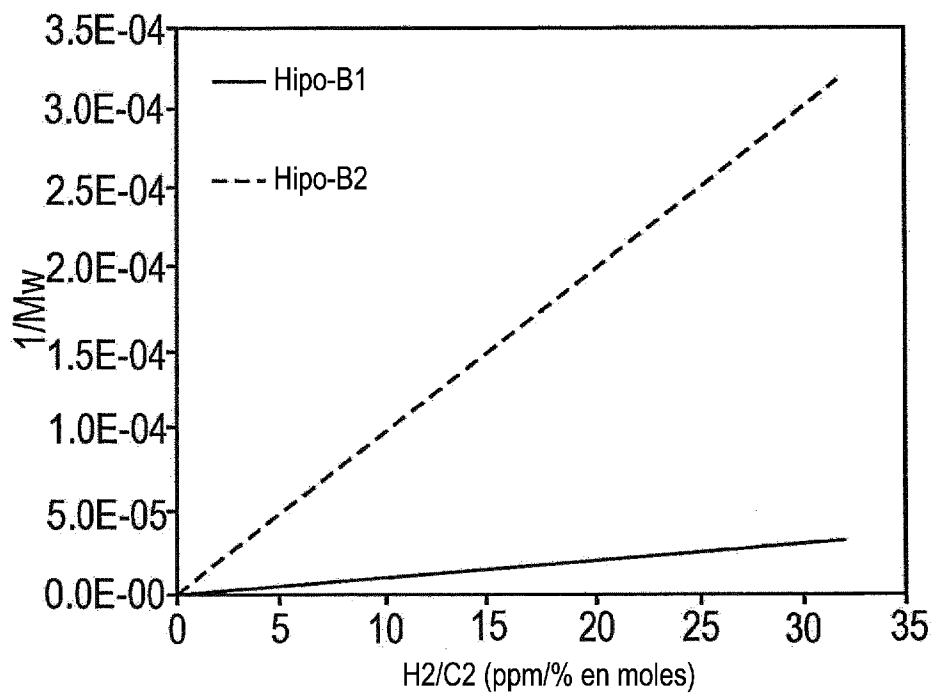


Figura 5B

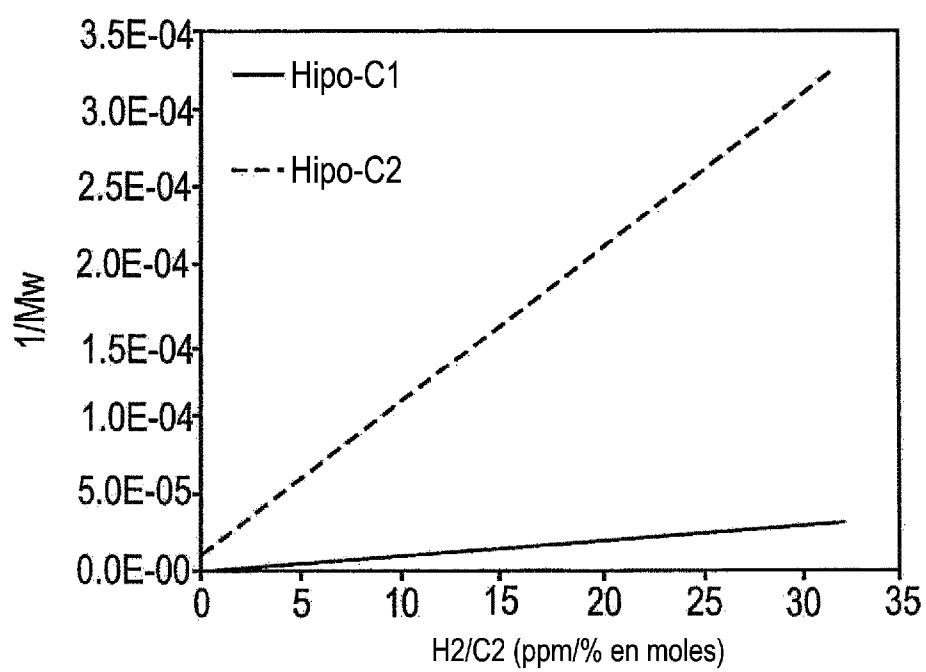


Figura 5C

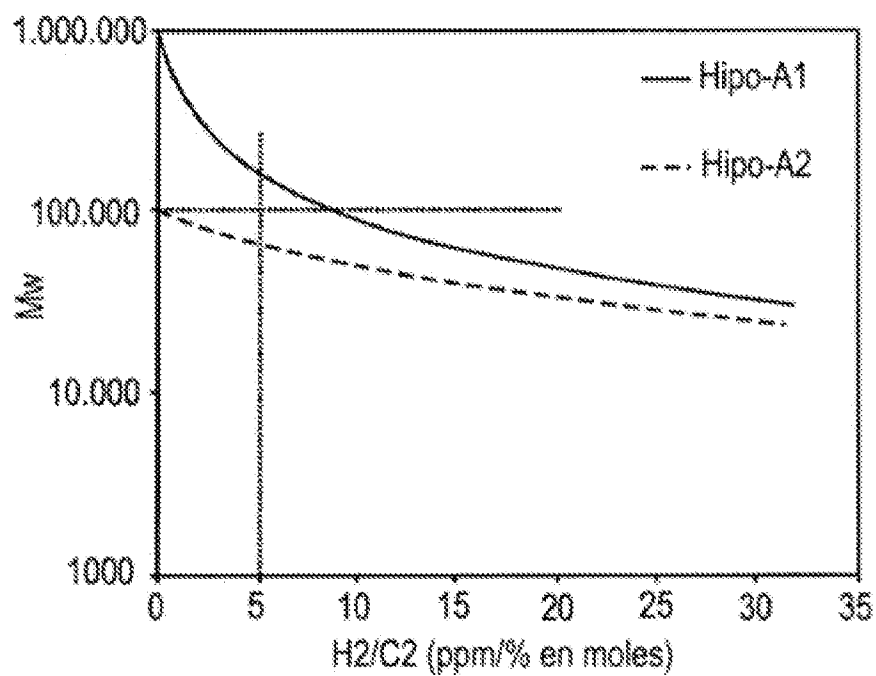


Figura 6A

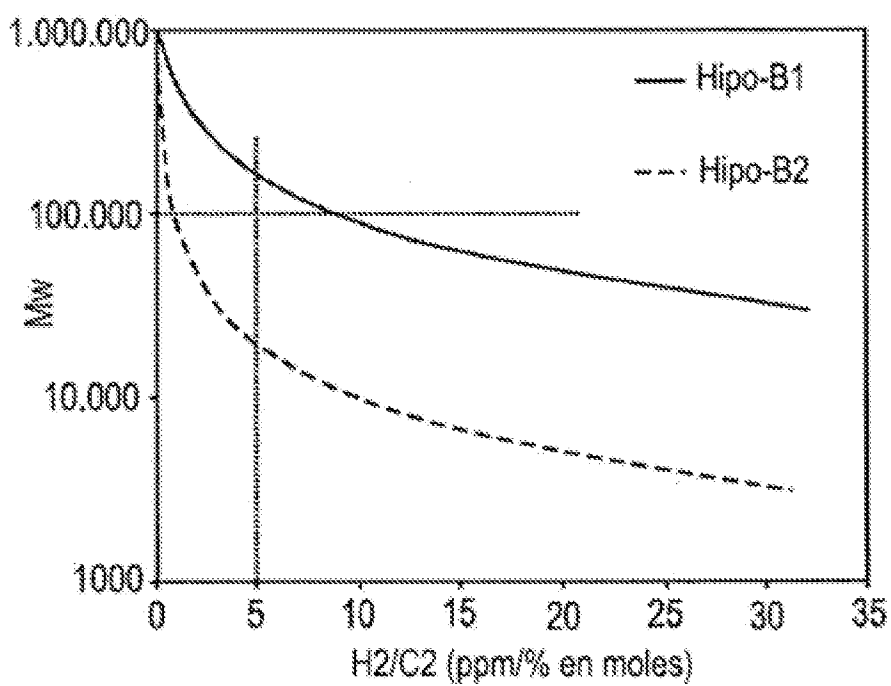


Figura 6B

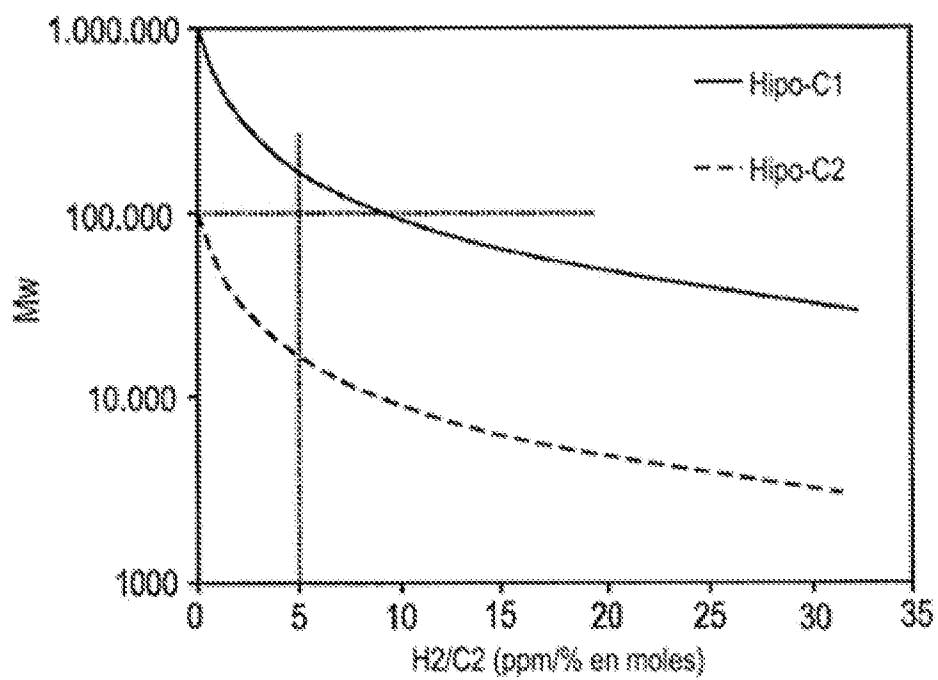


Figura 6C

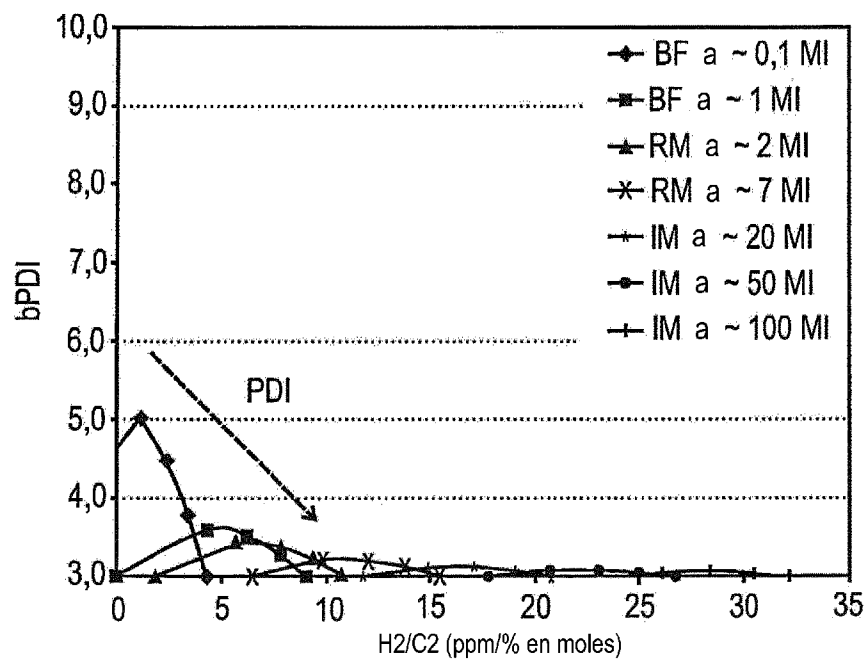


Figura 7A

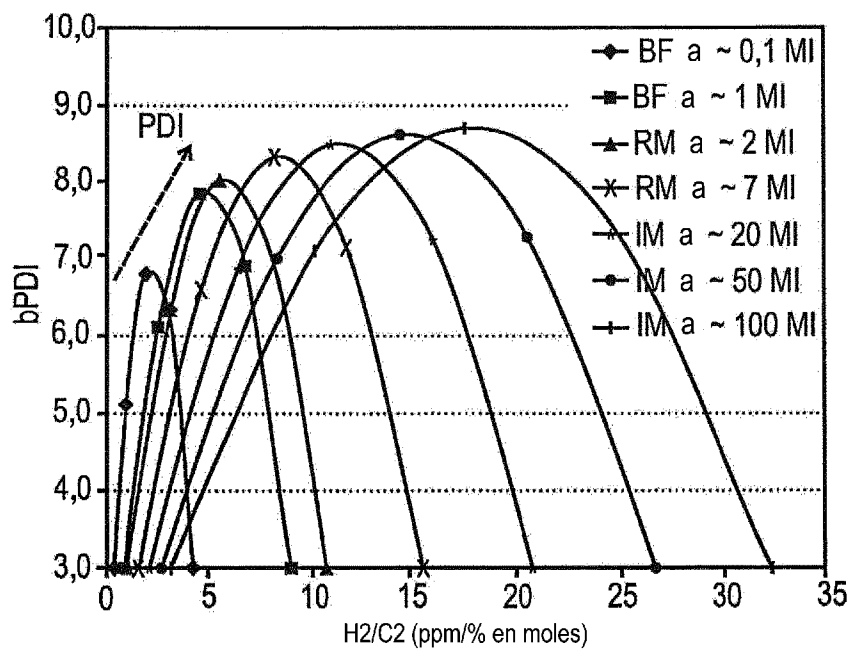


Figura 7B

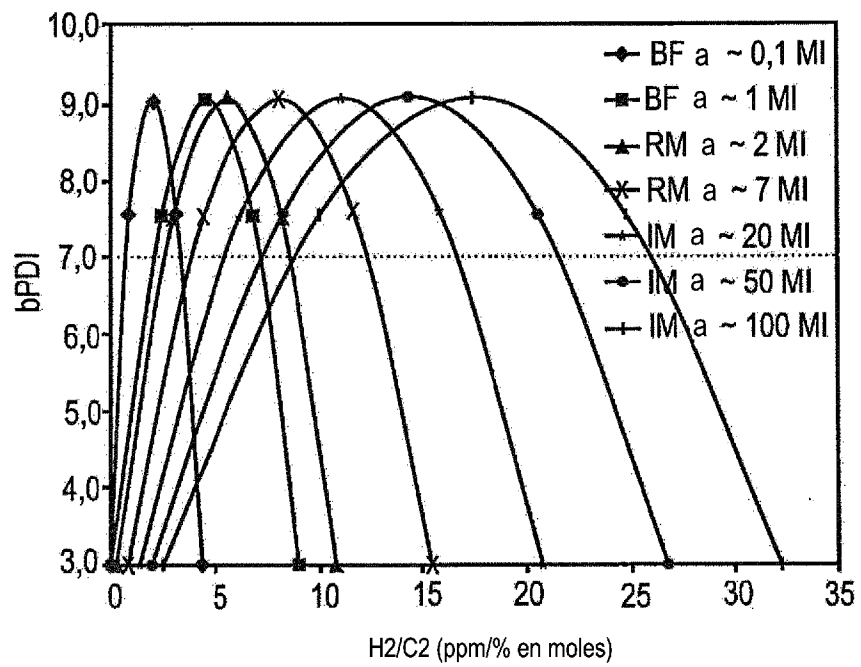
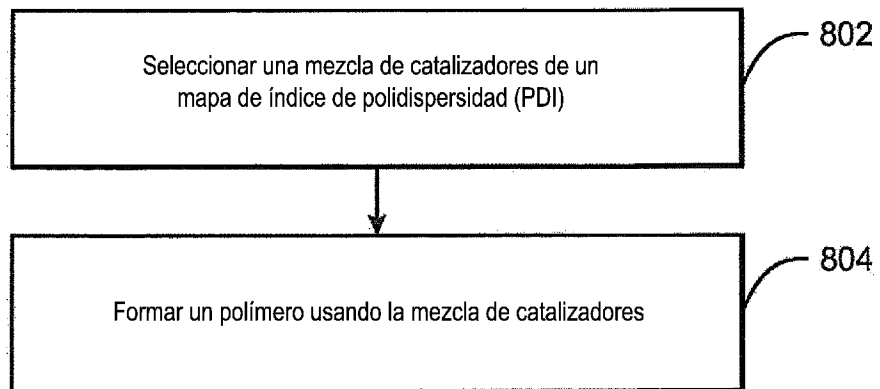
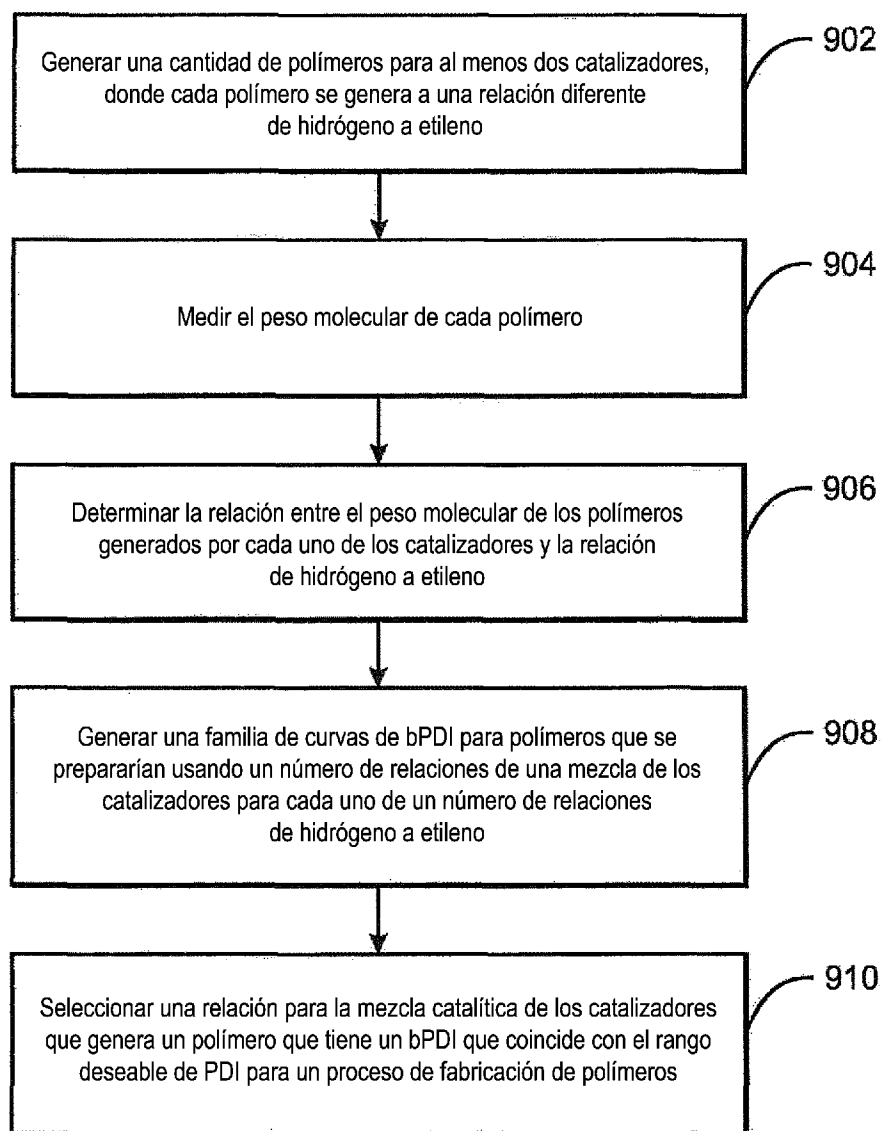


Figura 7C



800
Figura 8



900
Figura 9