



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 337 832**

51 Int. Cl.:
C08F 10/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06787367 .9**

96 Fecha de presentación : **12.07.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1915402**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **30.04.2008**

54 Título: **Composición de catalizador de alquilmetaloceno soportado.**

30 Prioridad: **29.07.2005 US 192935**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
29.04.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
29.04.2010

73 Titular/es: **Univation Technologies, L.L.C.**
5555 San Felipe Suite 1950
Houston, Texas 77056, US

72 Inventor/es: **Agapiou, Agapios, K.;**
Cao, Phuong y
Kao, Sun-Chueh

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 337 832 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

Composición de catalizador de alquilmetaloceno soportado.

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a composiciones de catalizador de alquilmetaloceno soportado y también a composiciones de catalizador de alquilmetaloceno soportado que pueden comprender un aditivo antiincrustante, tales como sistemas catalíticos útiles en la producción de homopolímeros y copolímeros de etileno.

10 **Fundamento de la invención**

Los catalizadores de metaloceno, esos compuestos organometálicos que comprenden un metal del Grupo 4, 5 ó 6 unido a, al menos, un ciclopentadienilo o ligando isolobal a ciclopentadienilo, son catalizadores de polimerización de olefinas conocidos. Aunque hay muchas ventajas para usar metalocenos en polimerizaciones olefínicas para producir polietilenos, hay algunas desventajas de usar metalocenos. Durante algún tiempo se ha reconocido que los catalizadores de metaloceno, en particular, los catalizadores de metaloceno soportado, presentan una deficiente fluidez y tienden a adherirse a superficies o a sí mismos. La adición de otros reactivos a la composición catalítica tales como agentes antiincrustantes comúnmente conocidos pueden complicar esta cuestión. Esto causa problemas prácticos en el almacenamiento, transporte e inyección después del catalizador seco en un reactor de polimerización. Ha habido algunos intentos en la técnica para resolver tales problemas.

En la patente de EE.UU. N° 5.795.838, se estudian problemas de fluidez asociados con haluros de metaloceno soportados - esos metalocenos que tienen al menos un grupo saliente haluro unido al centro de metal - usando un catalizador con ciertos niveles de grupos alquilo asociados a los alquilalumoxanos insolubles en benceno usados para formar las composiciones de catalizador soportado y además prepolimerizando el catalizador previamente al uso como catalizador seco. Aunque se refería esto para mejorar la fluidez, implica muchas etapas y así no es ventajoso.

Para estudiar los problemas de incrustaciones en los reactores causadas por haluros de metaloceno de alta actividad, con frecuencia se añaden otros reactivos al catalizador o por separado o como parte de la composición de catalizador soportado, tal como en las patentes de EE.UU. N°s 6.300.436 y 5.283.278. Dichos aditivos, sin embargo, con frecuencia complican el problema de la fluidez del catalizador. Este problema a su vez se estudió en la patente de EE.UU. N° 6.593.267 por calentamiento de la composición catalítica antes o mientras se combinaba con el aditivo. Esta disolución, sin embargo, aún así se ha demostrado un tanto inadecuada, ya que se suma al coste y a la complejidad de preparar el catalizador.

Los autores han encontrado sorprendentemente que el uso sinérgico de alquilmetalocenos junto con un material de soporte que ha sido calcinado a una temperatura relativamente alta (por encima de 750°C) resuelve estos y otros problemas. Aunque los alquilmetalocenos - esos metalocenos que tienen al menos un grupo alquilo unido (con frecuencia referido como el "grupo saliente") al centro de metal - son conocidos, tal como en *E. Giannetti et al.*, "Homogeneous Ziegler-Natta Catalysts. II. Ethylene Polymerization by IVB Transition Metal Complexes/Methyl Alkylalumoxane Catalyst Systems" en 23 J. POLY. SCI.: ED. POLY. CHEM. 2.117-2.133 (1.985) y en la patente de EE.UU. N° 5.241.025, lo que es sorprendente es que tales compuestos se puedan usar junto con agentes antiincrustantes para mejorar tanto la funcionalidad del reactor como la fluidez del catalizador, así como la actividad de polimerización total. Lo último es particularmente sorprendente dado que se sabe que los alquilzirconocenos no son tan activos como los haluros de zirconoceno en las mismas condiciones y usando metalumoxano, como se muestra por *N. V. Semikolenova et al.*, "On The Interaction of Supported Zirconocene Catalysts With Alkylaluminum Co-Catalysts" en 198 MACROMOL. CHEM. PHYS. 2.889-2.897 (1.997). Sin embargo, los autores han encontrado tales ventajas aquí.

Otras referencias de fundamento incluyen las patentes de EE.UU. N°s 6.242.545, 6.248.845 y la patente europea EP 0 481 480 A.

Sumario de la invención

Un aspecto de la invención es para una composición de catalizador soportado que comprende un alquilalumoxano, un alquilmetaloceno y un soporte de óxido inorgánico con un tamaño medio de partícula de, desde 0,1 a 100 μm , preferiblemente, desde 1 a 60 μm , incluso más preferiblemente desde 1 a 50 μm y calcinado a una temperatura mayor que 750°C. En una realización preferida, la composición de catalizador soportado también puede comprender un agente antiincrustante.

En una realización, la composición de catalizador soportado se produce por combinación del alquilmetaloceno con el alquilalumoxano, seguido por la combinación con un soporte de óxido inorgánico. En una realización, la combinación en cualquier etapa tiene lugar a, desde 35 a 100°C y tiene lugar a, desde 35 a 100°C en ambas etapas en una realización más preferida.

Otro aspecto de la invención es para un método de polimerización de olefinas que comprende combinar etileno y opcionalmente al menos una α -olefina con una composición de catalizador soportado que comprende un activador, un alquilmetaloceno y un soporte de óxido inorgánico con un tamaño medio de partícula de desde 0,1 a 100 μm ,

preferiblemente, desde 1 a 60 μm , incluso más preferiblemente desde 1 a 50 μm y calcinado a una temperatura mayor que 750°C y aislar un polietileno con una densidad en el intervalo de desde 0,910 a 0,970 g/cm^3 . En una realización preferida, la composición de catalizador soportado también puede comprender un agente antiincrustante.

5 En una realización, la composición de catalizador soportado se lleva al reactor por un alimentador de catalizador que comprende un conducto, teniendo el conducto un diámetro interno de Δ en el momento $(t + x)$, donde $x = 0$; en el que cuando x oscila desde más de 0 a 24 h, el diámetro interno, inclusive la acumulación de catalizador soportado, es $\geq 0,90 \Delta$, donde “t” se define en el momento en que se inyecta primero la composición de catalizador soportado por el conducto al reactor de polimerización para efectuar la polimerización.

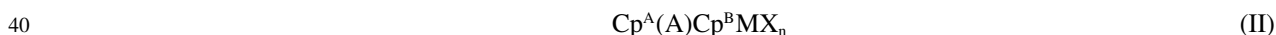
10 Se pueden combinar estos y otros aspectos de la invención con las diversas realizaciones descritas en la presente memoria.

Descripción detallada de la invención

15 Como se usa en la presente memoria, con referencia a los “Grupos” de Elementos de la Tabla Periódica, el “nuevo” esquema de numeración para los Grupos de la Tabla Periódica se usa como en el CRC HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS (aut. David R. Lide, CRC Press 81ª ed. 2.000).

20 Como se usa en la presente memoria, “alquil-metaloceno” se refiere a compuestos organometálicos que comprenden un metal del Grupo 4, 5 ó 6 unido a al menos uno, preferiblemente dos ligandos ciclopentadienilo o ligandos isolobales a ciclopentadienilo, donde el ligando puede estar sustituido (reemplazado con uno o más hidruros) con restos seleccionados del grupo que consiste en: halógenos, alquilos de 1 a 10 átomos de carbono, alquilenos de 2 a 12 átomos de carbono, arilos de 6 a 12 átomos de carbono, alcoxis de 1 a 10 átomos de carbono, $-\text{SiR}'_3$, $-\text{NR}'_2$ y combinaciones de los mismos (R' representa un grupo alquilo). Se describen en general compuestos de catalizador de metaloceno en, por ejemplo, 1 & 2 METALLOCENE-BASED POLYOLEFINS (autores John Scheirs & W. Kamisky, John Wiley & Sons, Ltd. 2.000); G. G. Hlatky en 181 COORDINATION CHEM. REV. 243-296 (1.999) y en particular, para uso en la síntesis de polietileno en 1 METALLOCENE-BASED POLYOLEFINS 261-377 (2.000). Los descritos en la presente memoria como “alquil-metalocenos” se caracterizan por tener al menos uno, preferiblemente dos grupos alquilo unidos al centro de metal, tal como el que se refiere con frecuencia en la técnica como el “grupo saliente” del metaloceno. En una realización, el “alquilo” se selecciona del grupo que consiste en alquilos de 1 a 10 átomos de carbono y alquilenos de 2 a 10 átomos de carbono; lo más preferiblemente seleccionados del grupo que consiste en alquilos de 1 a 8 átomos de carbono.

35 Los alquilmetalocenos de la presente invención pueden comprender en una realización los que no tienen puentes (I) o los que tienen puente (II), como se describe:



45 donde M es un metal del Grupo 4, 5 ó 6 en una realización y es preferiblemente un metal del Grupo 4 e incluso es más preferiblemente zirconio o hafnio y lo más preferiblemente un hafnio; cada X está unido mediante enlaces químicos a M y es un alquilo como se describió anteriormente; cada Cp representa un grupo “ciclopentadienilo” y está unido mediante enlaces químicos a M y n es 0, 1, 2 ó 3, preferiblemente 2. Cada Cp puede estar independientemente sustituido o no sustituido, como se describió anteriormente.

50 Incluso más en particular, el (los) ligando(s) Cp se selecciona(n) del grupo que consiste en ligandos ciclopentadienilo sustituidos y no sustituidos y ligandos isolobales a ciclopentadienilo, ejemplos no limitantes de los cuales incluyen: ciclopentadienilo, indenilo, fluorenilo y otras estructuras. Otros ejemplos no limitantes de tales ligandos incluyen: ciclopentafenantreneño, benzindenilo, octahidrofluorenilo, ciclooctatetraenilo, ciclopentaciclododeceno, fenantrindenilo, 3,4-benzofluorenilo, 9-fenilfluorenilo, 8-H-ciclopent[a]acenaftilenilo, 7H-dibenzofluorenilo, indeno[1.2-9]antreno, tiofenoindenilo, tiofenofluorenilo, versiones hidrogenadas de los mismos (*por ej.*, 4,5,6,7-tetrahidroindenilo o “H₄Ind”), versiones sustituidas de los mismos y versiones heterocíclicas de los mismos. Preferiblemente, los ligandos Cp son ligandos: ciclopentadienilo, indenilo o tetrahidroindenilo o versiones sustituidas de los mismos.

55 En el alquil-metaloceno representado en (II), (A) un grupo puente y está unido mediante enlaces químicos a cada Cp. Ejemplos no limitantes de grupo (A) puente incluyen grupos hidrocarbonados divalentes que contienen al menos un átomo del Grupo 13 a 16, tales como pero no limitados a, al menos uno de un átomo de carbono, oxígeno, nitrógeno, silicio, aluminio, boro, germanio y estaño y combinaciones de los mismos; en los que el heteroátomo también puede ser alquilo de 1 a 12 átomos de carbono o arilo sustituido para satisfacer la valencia neutra. El grupo (A) de puente también puede contener grupos R sustituyentes, como se definió anteriormente (para la fórmula (I)) incluyendo radicales halógeno e hierro. Ejemplos no limitantes más particulares de grupo (A) de puente se representan por: alquilenos de 1 a 6 átomos de carbono, alquilenos de 1 a 6 átomos de carbono sustituidos, oxígeno, azufre, $\text{R}'_2\text{C}=\text{R}'_2\text{Si}=\text{R}'_2\text{Si}(\text{R}')_2\text{Si}(\text{R}')_2-$, $\text{R}'_2\text{Ge}=\text{R}'\text{P}=\text{R}'$ (en los que “=” representa dos enlaces químicos), donde 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 en los que dos o más R'

ES 2 337 832 T3

pueden estar unidos para formar un anillo o sistema de anillos. En una realización, el componente catalizador de metaloceno de puente de fórmula (II) tiene dos o más grupos (A) de puente.

Otros ejemplos no limitantes de grupo (A) de puente incluyen: 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(isopropil)sililo, di(n-hexil)sililo, dicitclohexilsililo, difenilsililo, ciclohexilfenilsililo, terc-butilciclohexilsililo, di(terc-butilfenil)sililo, di(p-tolil)sililo y los restos correspondientes en los que el átomo de Si es reemplazado por un átomo de Ge o un átomo de C, dimetilsililo, dietilsililo, dimetilgermilo y dietilgermilo.

En una realización preferida, el alquil-metaloceno se selecciona de los representados por la fórmula (I) e incluso más preferiblemente, los representados por la fórmula (I), en los que M es zirconio o hafnio.

En una realización más preferida, el alquil-metaloceno es un alquil-hafnoceno. En una realización, el alquil-hafnoceno se representa por la fórmula (III):



en la que n es 1 ó 2, p es 1, 2 ó 3, Cp es un ligando ciclopentadienilo unido al hafnio o un ligando isolobal a ciclopentadienilo o una versión sustituida del mismo y X se selecciona del grupo que consiste en alquilos de 1 a 10 átomos de carbono y alquenos de 2 a 12 átomos de carbono; X se selecciona del grupo que consiste en alquilos de 1 a 5 átomos de carbono y alquenos de 2 a 6 átomos de carbono en una realización más preferida y es un grupo metilo, etilo o propilo en la realización más preferida; n es 2 y p es 1 ó 2, preferiblemente 2. En la realización más preferida, cada Cp está independiente sustituido con, desde uno, dos, tres grupos seleccionados del grupo que consiste en: metilo, etilo, propilo, butilo e isómeros de los mismos.

Como se usa en la presente memoria, la terminología “agente antiincrustante” se refiere a compuestos o mezclas de compuestos, preferiblemente sólidos o líquidos, que son útiles en procesos de polimerización en fase gaseosa o en fase suspensión acuosa para reducir o eliminar la incrustación del reactor, donde la “incrustación” se puede manifestar por cualquier número de fenómenos, incluyendo el revestimiento de las paredes del reactor, la obturación de los conductos de entrada y salida, formación de grandes aglomerados u otras formas de alteraciones del reactor conocidas en la técnica. En una realización preferida, el agente antiincrustante se soporta sobre el óxido inorgánico de la composición de catalizador soportado descrita en la presente memoria. Ejemplos no limitantes de agentes antiincrustantes incluyen aminas de ácidos grasos, compuestos hidrocarbonados de amida o de amida etoxilados tal como se describe como “modificadores de la superficie” en la patente internacional WO 96/11961; compuestos carboxilatos tales como carboxilatos de arilo y carboxilatos de hidrocarburos de cadena larga y complejos de ácido graso y metal; alcoholes, éteres, compuestos de sulfato, óxidos de metal y otros compuestos conocidos en la técnica. Algunos ejemplos específicos de agentes antiincrustantes incluyen compuestos 1,2-diéter orgánicos, óxido de magnesio, ARMOSTAT 310, ATMER 163, ATMER AS-990 y otros ésteres de glicerol, aminas etoxiladas (*por ej.*, N,N-bis(2-hidroxietyl)octadecilamina), sulfonatos de alquilo y ésteres de ácidos grasos alcoxilados, STADIS 450 y 425, KEROSTAT CE 4.009 Y KEROSTAT CE 5.009; sales de N-oleilantranilato de cromo, sales de calcio de un ácido Medialan y di-terc-butilfenol; POLYFLO 130, TOLAD 511 (copolímero de α -olefina y acrilonitrilo y poliamina polimérica), EDENOL D32, estearato de aluminio, monooleato de sorbitán, monoestearato de glicerol, toluato de metilo, maleato de dimetilo, fumarato de dimetilo, trietilamina, 3,3-difenil-3-(imidazol-1-il)-propina y compuestos similares. Un agente antiincrustante preferido en particular es un compuesto de metal de carboxilato.

Como se usa en la presente memoria, un “compuesto de metal de carboxilato” se refiere a compuestos que comprenden un átomo del Grupo 2 al Grupo 13, en cualquier estado de oxidación, coordinado con al menos un carboxilato de 6 a 30 átomos de carbono. En una realización preferida, el compuesto de metal de carboxilato comprende un átomo del Grupo 2-6 y el Grupo 13 e incluso más preferiblemente un átomo del Grupo 2 o Grupo 13 e incluso más preferiblemente Mg, Ca, B o Al y lo más preferiblemente aluminio. El carboxilato puede comprender un carboxilato de 6 a 25 átomos de carbono en una realización más preferida y puede comprender un carboxilato de 10 a 22 átomos de carbono en la realización más preferida, en la que la porción hidrocarbonada puede ser lineal, ramificada o comprende restos cíclicos. Se describen compuestos de metal de carboxilato, adecuados, en, por ejemplo, la patente de EE.UU. 6.300.436. Dependiendo del átomo de metal, puede haber uno, dos o más carboxilatos unidos al centro de metal y además también puede haber otros restos tales como grupos hidroxilo y haluro. El compuesto de metal de carboxilato también puede existir como dímeros o trímeros y también puede estar hidratado.

Como se usa en la presente memoria, un “soporte de óxido inorgánico” se refiere a compuestos que comprenden óxidos y cloruros del Grupo 2, 3, 4, 5, 13 y 14. Preferiblemente los materiales de soporte incluyen: sílice, magnesio, titanía, zirconia, montmorillonita, filosilicato, alúmina, sílice-alúmina, sílice-cromo, sílice-titanía, cloruro de magnesio, grafito, magnesia, titanía, zirconia, montmorillonita, filosilicato y similares. Lo más preferiblemente, el soporte de óxido inorgánico es sílice. Los soportes son conocidos en la técnica y descritos por, por ejemplo, G. G. Hlatky, “Heterogeneous Single-Site Catalysts for Olefin Polymerization” en 100(4) CHEMICAL REVIEWS 1.347-1.374 (2.000). En algunas realizaciones, el soporte de óxido inorgánico posee un tamaño medio de partículas en el intervalo de 0,1 a 50 μm y más preferiblemente de 1 a 50 μm y lo más preferiblemente de 5 a 40 μm . En otras realizaciones, el tamaño medio de partícula es de 0,1 a 100 μm , preferiblemente, de 0,1 a 60 μm , incluso más preferiblemente de 1 a 60

ES 2 337 832 T3

μm y de 5 a 50 μm . También se puede combinar cualquier extremo, aunque un extremo inferior o extremo superior, con cualquier otro extremo, aunque un extremo inferior o extremo superior, para integrar un intervalo no referido explícitamente.

5 Se lleva a cabo preferiblemente la calcinación del soporte de óxido inorgánico. Los aparatos deshidratantes o de “calcinación” son conocidos en la técnica y se puede usar cualquiera de tales aparatos en la presente invención. En una realización, el soporte se calcina a temperaturas que oscilan desde más de 750°C y desde más de 750°C a 1.500°C en otra realización y desde 750°C a 1.200°C en otra realización más y de 750°C a 1.000°C en otra realización más y de 750°C a 950°C en otra realización más y de 750°C a 900°C en aún una realización más particular, en la que
10 un intervalo deseable comprende cualquier combinación de cualquier límite de temperatura superior con cualquier límite de temperatura inferior. En una realización, la calcinación tiene lugar en ausencia de oxígeno y/u humedad usando, por ejemplo, una atmósfera de nitrógeno seco. En otra realización, la calcinación se hace en presencia de aire (oxígeno/nitrógeno y opcionalmente dióxido de carbono).

15 Como se usa en la presente memoria, un “activador” se refiere a cualquier compuesto o combinación de compuestos, soportados o no soportados, que pueden activar un compuesto catalizador de un solo sitio (*por ej.*, metallocenos, catalizadores de coordinación que contienen átomos del Grupo 15, etc.), tal como creando una especie catiónica a partir del componente catalítico y se efectúa así la polimerización de olefinas junto con el compuesto catalítico de un solo sitio. Los alquilmetallocenos de la presente invención se activan así hacia la polimerización de olefinas usando
20 tales activadores. Las realizaciones de tales activadores incluyen ácidos de Lewis tales como poli(óxidos de hidrocárbilaluminio) cíclicos u oligoméricos (“alquilalumoxanos”) y activadores denominados de no coordinación (“NCA, por sus siglas en inglés”) (alternativamente, “activadores de ionización” o “activadores estequiométricos”) o cualquier otro compuesto que pueda convertir un componente de catalizador de metalloceno neutro en un catión de metalloceno que sea activo con respecto a la polimerización de olefinas.

25 Más en particular, está dentro del alcance de esta invención usar ácidos de Lewis tales como “alquilalumoxanos”, ejemplos de los cuales incluyen metalumoxano, triisobutilalumoxano, etilalumoxano y otros de tales derivados y/o activadores de ionización (neutros o iónicos) tales como tri(n-butil)amonio tetrakis(pentafluorofenil)boro y/o precursores metaloides de trisperfluorofenilboro para activar metallocenos deseables descritos en la presente memoria. Son
30 conocidos en la técnica el metalumoxano y otros activadores a base de aluminio y son los más preferidos como activadores. Son conocidos en la técnica los activadores de ionización y se describen por, por ejemplo, Eugene Y. -X. Chen y T. J. Marks, *Cocatalysts for Metal-Catalyzed Olefin Polymerization: Activators, Activation Processes and Structure-Activity Relationships* 100(4) CHEMICAL REVIEWS 1.391-1.434 (2.000). El (los) activador(es) se asocia(n) preferiblemente con o se unen a un soporte de óxido inorgánico o junto con el alquilmetalloceno o aparte del componente catalítico, tal como se describe por G. G. Hlatky, *Heterogeneous Single-Site Catalysts for Olefin Polymerization*
35 100(4) CHEMICAL REVIEWS 1.347-1.374 (2.000).

Ejemplos de activadores de ionización neutros incluyen compuestos trisustituídos del Grupo 13, en particular, compuestos de boro, teluro, aluminio, galio e indio, trisustituídos y mezclas de los mismos, preferiblemente boro.
40 Los tres grupos sustituyentes se seleccionan cada uno independientemente de alquilos, alquenos, halógenos, alquilos sustituidos, arilos, haluros de arilo, alcoxi y haluros. En una realización, los tres grupos se seleccionan independientemente de halógeno, arilos mono o multicíclicos (incluyendo halosustituídos), alquilos y compuestos de alqueno y mezclas de los mismos. En otra realización, los tres grupos se seleccionan de grupos alqueno con 1 a 20 átomos de carbono, grupos alquilo con 1 a 20 átomos de carbono, grupos alcoxi con 1 a 20 átomos de carbono y grupos arilo con
45 3 a 20 átomos de carbono (incluyendo arilos sustituidos) y combinaciones de los mismos. En otra realización más, los tres grupos se seleccionan de alquilos con 1 a 4 grupos de carbono, fenilo, naftilo y mezclas de los mismos. En otra realización más, los tres grupos se seleccionan de alquilos altamente halogenados con 1 a 4 grupos de carbono, fenilos altamente halogenados y naftilos altamente halogenados y mezclas de los mismos. Por “altamente halogenado” se quiere decir que al menos el 50% de los hidrógenos se reemplazan por un grupo halógeno seleccionado de flúor, cloro
50 y bromo. En otra realización más, el activador estequiométrico neutro es un compuesto del Grupo 13 trisustituído que comprende grupos arilo altamente fluorados, siendo los grupos fenilo altamente fluorado y grupos naftilo altamente fluorados.

En otra realización, los compuestos del Grupo 13 trisustituídos, neutros, son compuestos de boro tales como un
55 trisperfluorofenilboro, trisperfluoronaftilboro, tris(3,5-di(trifluorometil)fenil)boro, tris(di-terc-butilmethylsilyl)perfluorofenilboro y otros compuestos de trisartilboro altamente fluorados y combinaciones de los mismos y sus equivalentes de aluminio. Otros activadores de ionización neutros, adecuados, se describen en la patente de EE.UU. 6.399.532 B1, patente de EE.UU. 6.268.445 B1 y en 19 ORGANOMETALLICS 3.332-3.337 (2.000) y en 17 ORGANOMETAL-
60 LLICS 3.996-4.003 (1.998).

Ejemplos no limitantes, ilustrativos, de activadores de ionización iónicos incluyen sales de amonio triaril-sustituído tales como trietilamonio tetra(fenil)boro, tripropilamonio tetra(fenil)boro, tri(n-butil)amonio tetra(fenil)boro,
65 trimetilamonio tetra(p-tolil)boro, trimetilamonio tetra(o-tolil)boro, tributilamonio tetra(pentafluorofenil)boro, tripropilamonio tetra(o,p-dimetilfenil)boro, tributilamonio tetra(m,m-dimetilfenil)boro, tributilamonio tetra(p-tri-fluorometilfenil)boro, tributilamonio tetra(pentafluorofenil)boro, tri(n-butil)amonio tetra(o-tolil)boro y similares; sales de N,N-dialquilanilinio tales como N,N-dimetilanilinio tetra(fenil)boro, N,N-dietilanilinio tetra(fenil)boro, N,N-2,4,6-pentametil-anilinio tetra(fenil)boro y similares; sales de dialquilamonio tales como di-(isopropil)amonio tetra(pentafluorofenil)boro, di(ciclohexilamonio) tetra(fenil)boro y similares; sales de triarilcarbonio (sales de tritilo) tales como

ES 2 337 832 T3

trifenilcarbonio tetra(fenil)boro y trifenilcarbonio tetra(pentafluorofenil)boro y sales de triarilfosfonio tales como tri-fenilfosfonio tetra(fenil)boro, trifenilfosfonio tetra(pentafluorofenil)boro, tri(metilfenil)fosfonio tetra(fenil)boro, tri(dimetilfenil)fosfonio tetra(fenil)boro y similares y sus equivalentes de aluminio.

5 En general, el activador y el alquil-metaloceno se combinan en relaciones molares de activador a componente catalizador de 1.000:1 a 0,1:1 y de 300:1 a 1:1 en otra realización y de 150:1 a 1:1 en otra realización más y de 50:1 a 1:1 en otra realización más y de 10:1 a 0,5:1 en otra realización más y de 3:1 a 0,3:1 en otra realización más, en la que un intervalo deseable puede incluir cualquier combinación de cualquier límite de relación molar superior con cualquier límite de relación molar inferior descrito en la presente memoria. Cuando el activador es un poli(óxido de hidrocarbilaraluminio) cíclico u oligomérico, la relación molar de activador a metal metaloceno oscila desde 2:1 a 1.000:1 en una realización y desde 10:1 a 500:1 en otra realización y de 50:1 a 200:1 en otra realización más. Cuando el activador es un activador de ionización neutro o iónico, la relación molar de activador a metal metaloceno oscila desde 0,5:1 a 10:1 en una realización y desde 1:1 a 5:1 en otra realización.

15 En un aspecto, la presente invención se refiere a una “composición de catalizador soportado”, que comprende un activador, preferiblemente un alquilalumoxano, un alquilmetaloceno y un soporte de óxido inorgánico con un tamaño medio de partícula de 0,1 a 50 μm y calcinado a una temperatura mayor que 600°C. En una realización preferida, la composición de catalizador soportado también comprende un agente antiincrustante. En la realización más preferida, el agente antiincrustante es un carboxilato de metal. La composición de catalizador soportado es una en la que el alquil-metaloceno, el activador y, cuando está presente, el agente antiincrustante están todos soportados en/u asociados con el material de soporte de óxido inorgánico de manera que forma una composición unitaria; las partículas individuales de soporte comprenderán una cantidad de cada componente que, de media, se puede describir en ciertos intervalos. En una realización, la composición de catalizador soportado comprende de 0,010 a 0,10 mmoles de metaloceno (metal) por gramo de composición de catalizador soportado y de 0,020 a 0,050 mmoles de metaloceno (metal) por gramo de composición de catalizador soportado en otra realización y de 0,025 a 0,040 mmoles de metaloceno (metal) por gramo de composición de catalizador soportado en otra realización más. La composición de catalizador soportado comprende de 0,50 a 10 mmoles de activador (metal) por gramo de composición de catalizador soportado en una realización y de 1 a 8 mmoles de activador (metal) por gramo de composición de catalizador soportado en otra realización y de 2 a 6 mmoles de activador (metal) por gramo de composición de catalizador soportado en otra realización más.

30 En una realización de la composición de catalizador soportado, la composición de catalizador se produce por combinación del alquilmetaloceno, preferiblemente un alquilhafnoceno, con un alquilalumoxano, seguido por la combinación con el soporte de óxido inorgánico. El alquil-metaloceno y el alquilalumoxano se combinan en cualquier disolvente adecuado, ejemplos de los cuales incluyen disolventes hidrocarbonados (hexano, pentano, decalina) y disolventes aromáticos (benceno, tolueno). En una realización preferida en particular, el alquilalumoxano es tal que es al menos el 80% soluble en benceno, más preferiblemente al menos 90% soluble y se describe así como “soluble en benceno” en una realización preferida en particular. En otra realización, el alquilalumoxano es tal que es al menos el 80% soluble en tolueno, más preferiblemente al menos el 90% soluble y se describe así como “soluble en tolueno” en una realización preferida en particular. La combinación del alquilalumoxano y el alquil-metaloceno puede tener lugar a cualquier temperatura deseable; a desde 20 a 100°C en una realización y más preferiblemente de 35 a 100°C e incluso más preferiblemente de 40 a 80°C e incluso más preferiblemente a, de 50 a 75°C.

45 Después de combinar el alquil-metaloceno con el alquilalumoxano, el aducto así formado, que se puede separar del diluyente en el que estaba o permanecer en el mismo, se combina además con el material de soporte de óxido inorgánico para formar la composición de alquil-metaloceno. Esta etapa puede tener lugar a cualquier temperatura deseable, preferiblemente a, de 20 a 100°C en una realización y más preferiblemente de 35 a 100°C e incluso más preferiblemente de 40 a 80°C e incluso más preferiblemente a, de 50 a 75°C. Después de reaccionar durante algún tiempo, la composición se puede secar por cualquier medio adecuado tal como por calentamiento, vacío, filtración o una combinación de los mismos. En una realización, la composición se decanta o se separa en el volumen del diluyente y se seca a, de 60 a 130°C y se seca a, de 70 a 100°C en otra realización, aislando así la composición de alquil-metaloceno.

55 En una realización preferida, la composición de alquil-metaloceno seco se pone en contacto después con el agente antiincrustante por cualquier medio adecuado para formar la composición de catalizador soportado. En una realización, la composición de alquil-metaloceno se combina con agente antiincrustante sólido o líquido por mezclamiento de manera física, mixtura, volteo u otro medio de agitación. Lo más preferiblemente, el agente antiincrustante es un sólido y se combina con la composición de alquil-metaloceno sólido. En una realización preferida, la composición de catalizador soportado comprende de 0,5 a 5% en peso de agente antiincrustante en peso de la composición de catalizador soportado y de 0,75 a 4% en peso en otra realización. En otras realizaciones más, la composición de catalizador soportado comprende de 1 a 10% en peso de agente antiincrustante por peso de la composición de catalizador soportado y de 1 a 6% en peso en otra realización. Y aún en otra realización, la composición de catalizador soportado comprende de 0,5 a 10% en peso, preferiblemente de 0,75 a 6% en peso y más preferiblemente de 1 a 5% en peso del agente antiincrustante, por peso de la composición de catalizador soportado. En una realización, el agente antiincrustante puede ser un carboxilato de metal o derivado del mismo.

65 En una realización preferida, la composición de catalizador soportado no se pone en contacto con etileno u olefinas previamente a la inyección en un reactor de polimerización. Es decir, la composición de catalizador soportado no se prepolimeriza preferiblemente previamente a su uso en un reactor de polimerización, como se sabe en la técnica. Así,

ES 2 337 832 T3

la composición de catalizador soportado se lleva a un catalizador de polimerización para efectuar la polimerización de las olefinas en un estado no prepolimerizado, sólido. En una realización, la composición de catalizador soportado que comprende un agente antiestático posee una densidad volumétrica de desde 0,30 a 0,50 g/cm³ y desde 0,30 a 0,45 g/cm³ en una realización preferida. La composición de catalizador soportado que comprende un carboxilato de metal se caracteriza por que tiene propiedades de flujo mejoradas; esto se puede describir en una realización en la que 20 gramos de la composición de catalizador soportado fluirán por un embudo de 5 mm de diámetro a 25°C y 1 atm de presión en menos de 200 segundos o menos de 180 segundos o menos de 150 segundos. Este ensayo se describe con más detalle en la presente memoria.

La composición de catalizador soportado, descrita en la presente memoria, es apta para la introducción continua en un reactor de polimerización, preferiblemente un reactor de polimerización a presión baja que funcione a una presión total menor que 10.000 kPa, sin acumulación significativa en el aparato alimentador de catalizador. Así, otro aspecto de la invención es para el método de polimerización de olefinas, que comprende combinar etileno y opcionalmente al menos una α -olefina con la composición de catalizador soportado que comprende un activador, un alquilmetaloceno, un agente antiincrustante y un soporte de óxido inorgánico con un tamaño medio de partícula de desde 0,1 a 100 μ m y calcinado a una temperatura mayor que 600°C y aislar un polietileno con una densidad en el intervalo de desde 0,910 a 0,970 g/cm³.

En una realización preferida, la composición de catalizador soportado que comprende el carboxilato de metal se lleva a o se inyecta en un reactor de polimerización por medio de un alimentador de catalizador que comprende un conducto con un diámetro interno de " Δ ". Preferiblemente, después de un uso continuado, el diámetro interno del conducto no cambia sustancialmente, es decir, cuando se tiene en cuenta la presencia de acumulación de catalizador soportado que puede adherirse a la pared interna del conducto, el diámetro interno del conducto permanece sustancialmente constante. En una realización, la composición de catalizador soportado se lleva al reactor por un conducto con un diámetro interno de Δ en el momento (t + x), donde x = 0; en la que cuando x oscila desde mayor que 0 o mayor que 1 h o mayor que 5 h a 24 h o 48 h o 5 días, el diámetro interno, inclusive la acumulación de catalizador soportado, es $\geq 0,90 \Delta$ o $\geq 0,95 \Delta$ o $\geq 0,98 \Delta$. Así, si el tiempo "t" se define en el momento en que se inyecta primero la composición de catalizador soportado por el conducto al reactor de polimerización para efectuar la polimerización, cualquier tiempo mayor que ese se representa por una cantidad "x". En una realización, el diámetro interno " Δ " del conducto es tal que el diámetro interno total, incluyendo el de cualquier composición de catalizador soportado que pueda adherirse a la superficie, es aún al menos el 90% del diámetro interno cuando x=0.

En una realización, la composición de catalizador soportado se lleva al reactor por un conducto con un diámetro interno de desde 1 a 7 mm y un diámetro de desde 1,5 a 5 mm en otra realización y desde 2 a 4,5 en otra realización más. En una realización, la composición de catalizador soportado se lleva a una velocidad de desde 0,5 a 5 kg/h y a una velocidad de desde 2 a 4 kg/h en otra realización.

La presente invención no está limitada al tipo de reactor de polimerización usado. Preferiblemente, el reactor de polimerización útil para efectuar catálisis con la composición de catalizador soportado es cualquier reactor de polimerización que funcione a, desde menos de 10.000 kPa de presión total. Preferiblemente, el reactor de polimerización funciona a una presión parcial de etileno tal que la presión parcial de etileno en el reactor sea mayor que 1.200 kPa y mayor que 1.250 kPa en otra realización y mayor que 1.300 kPa en otra realización más y mayor que 1.350 kPa en otra realización más. Cuando se hace funcionar, la α -olefina se selecciona de propeno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno y 1-octeno en una realización y se selecciona de 1-buteno y 1-hexeno en una realización más preferida.

El "reactor de polimerización" puede ser cualquier tipo de reactor conocido en la técnica que sea útil en la producción de poliolefinas y se pueda hacer funcionar a una presión total menor que 10.000 kPa, más preferiblemente menor que 8.000 kPa e incluso más preferiblemente menor que 6.000 kPa e incluso más preferiblemente menor que 4.000 kPa y lo más preferiblemente menor que 3.000 kPa. En una realización, el reactor es un reactor "continuo", que significa que los monómeros y la composición catalítica se alimentan continuamente o regularmente al reactor mientras el polietileno se está extrayendo de manera continua o de manera regular del reactor. Tales reactores de polimerización incluyen reactores denominados "de suspensión acuosa", reactores de "disolución" y reactores de "fase gaseosa de lecho fluidizado". Tales reactores se explican en líneas generales por A. E. Hamielec y J. B. P. Soares en *Polymerization Reaction Engineering-Metallocene Catalysts*, 21 PROG. POLYM. SCI. 651-706 (1.996). Lo más preferiblemente, el reactor de polimerización útil en la invención es un reactor de fase gaseosa de lecho fluidizado, continuo. Tales reactores y procedimientos útiles en tales reactores son conocidos en la técnica y se describen con más detalle en las patentes de EE.UU. 5.352.749, 5.462.999 y la patente internacional WO 03/044061.

En una realización, el "reactor de polimerización" comprende dos o más reactores en serie, siendo esos reactores cualquier combinación de reactores; preferiblemente el reactor de polimerización es un reactor. En otra realización, el reactor de polimerización es un reactor de polimerización continuo que comprende una corriente de alimentación o "gas de ciclo" que comprende el etileno y, si está presente, un comonómero, los dos fluyen continuamente por el reactor de polimerización por cualquier medio adecuado. La cantidad de comonómero, si está presente en el reactor, se puede expresar como una relación molar en relación con la cantidad de etileno en el reactor. Preferiblemente, la corriente de alimentación o "gas de ciclo" se proporciona al reactor para mantener un flujo continuo de monómero y opcionalmente comonómero, siendo la relación indicada un nivel de estado estacionario, deseado, para producir un tipo dado de polietileno.

ES 2 337 832 T3

En una realización de un reactor de lecho fluidizado, se hace pasar una corriente de monómero a una sección de polimerización. Como ilustración de la sección de polimerización, puede estar incluido un reactor en comunicación de fluido con uno o más tanques de descarga, tanques de equilibrio, tanques de purga y compresores de reciclado. En una o más realizaciones, el reactor incluye una zona de reacción en comunicación de fluido con una zona de reducción de la velocidad. La zona de reacción incluye un lecho de crecimiento de partículas de polímero, partículas de polímero formadas y partículas de composición catalítica fluidizadas por el flujo continuo de componentes gaseosos polimerizables y modificadores en forma de alimentación de reposición y fluido de recirculado por la zona de reacción. Preferiblemente, la alimentación de reposición incluye monómero polimerizable, lo más preferiblemente etileno y al menos otra α -olefina y también puede incluir "agentes de condensación", como se sabe en la técnica y se describe en, por ejemplo, la patente de EE.UU. 4.543.399, la patente de EE.UU. 5.405.922 y la patente de EE.UU. 5.462.999.

El lecho fluidizado tiene el aspecto general de una masa densa de partículas móviles individualmente, preferiblemente partículas de polietileno, cuando se crea por la percolación de gas por el lecho. La caída de presión por el lecho es igual a o ligeramente mayor que el peso del lecho dividido por el área transversal. Depende así de la geometría del reactor. Para mantener un lecho fluidizado viable en la zona de reacción, la velocidad del gas superficial por el lecho debe exceder del flujo mínimo requerido para fluidización. Preferiblemente, la velocidad del gas superficial es al menos dos veces la velocidad de flujo mínima. Por lo común, la velocidad del gas superficial no excede la de 1,5 m/s y normalmente es suficiente no más de 23,2 cm/s (0,76 pie/s).

En general, la relación de altura a diámetro de la zona de reacción puede variar en el intervalo de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 5:1. El intervalo, por supuesto, puede variar a relaciones mayores o menores y depende de la capacidad de producción deseada. El área transversal de la zona de reducción de la velocidad está típicamente en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 3 multiplicado por el área transversal de la zona de reacción.

La zona de reducción de la velocidad presenta un diámetro interno mayor que la zona de reacción y la forma puede ser terminando en punta de manera cónica. Como sugiere el nombre, la zona de reducción de la velocidad retarda la velocidad del gas debido al área transversal aumentada. Esta reducción en la velocidad del gas hace caer las partículas ocluidas en el lecho, reduciendo la cantidad de partículas ocluidas que fluyen del reactor. Ese gas que sale de la cabeza del reactor es la corriente de gas de recirculado.

La corriente de recirculado se comprime en un compresor y después se hace pasar por una zona de intercambio de calor donde el calor se retira antes de que vuelva al lecho. La zona de intercambio de calor es típicamente un intercambiador de calor que puede ser del tipo horizontal o vertical. Si se desea, se pueden emplear varios intercambiadores de calor para disminuir la temperatura de la corriente de gas de recirculado en etapas. También es posible poner el compresor aguas abajo del intercambiador de calor o en un punto intermedio entre varios intercambiadores de calor. Después de dejar enfriar, se devuelve la corriente de recirculado al reactor por un conducto de entrada de recirculado. La corriente de recirculado enfriada absorbe el calor de reacción generado por la reacción de polimerización.

Preferiblemente, la corriente de recirculado se devuelve al reactor y al lecho fluidizado por una placa distribuidora de gas. Un deflector de gas se instala preferiblemente en la entrada al reactor para evitar que las partículas poliméricas contenidas se sedimenten y se aglomeren en una masa sólida y para evitar la acumulación de líquidos en el fondo del reactor así como facilitar transiciones fáciles entre procesos que contienen líquido en la corriente de gas de recirculado y los que no y viceversa. Un deflector ilustrativo, adecuado para este propósito se describe en la patente de EE.UU. 4.933.149 y la patente de EE.UU. 6.627.713.

La composición de catalizador soportado llevada al lecho fluidizado se almacena preferiblemente para servicio en un depósito en atmósfera de un gas que es inerte al material almacenado, tal como nitrógeno o argón. La composición de catalizador soportado se puede añadir al sistema de reacción o reactor, en cualquier punto y por cualquier medio adecuado y se añade preferiblemente al sistema de reacción o directamente al lecho fluidizado o aguas abajo del último intercambiador de calor (el intercambiador más allá aguas abajo en relación con el flujo) en el conducto de recirculación. La composición de catalizador soportado se lleva o se inyecta en el lecho en un punto por encima de la placa distribuidora. Preferiblemente, la composición de catalizador soportado se inyecta en un punto en el lecho donde tiene lugar un buen mezclamiento con partículas poliméricas. La inyección de la composición catalítica en un punto por encima de la placa de distribución proporciona el funcionamiento de manera satisfactoria de la realización de un reactor de polimerización de lecho fluidizado. Un alimentador de catalizador como se describió anteriormente, que comprende un conducto por el que se lleva la composición de catalizador soportado, es lo más preferido. Se usa un gas inerte tal como argón, nitrógeno u otros gases que no reaccionan con la composición de catalizador soportado, para facilitar llevar la composición de catalizador soportado, lo más preferiblemente un sólido seco, por el conducto y al reactor de polimerización.

Se pueden introducir los monómeros en la zona de polimerización de diversas maneras incluyendo la inyección directa por una tobera en el lecho o conducto de gas de ciclo. También se pueden pulverizar los monómeros sobre la parte superior del lecho por una tobera colocada por encima del lecho, que pueda ayudar a eliminar algún traslado de finos por la corriente de gas de ciclo.

Se puede alimentar al lecho fluido de reposición por un conducto separado al reactor. La composición de la corriente de reposición se determina mediante un analizador de gas. El analizador de gas determina la composición de la corriente de recirculado y la composición de la corriente de reposición se ajusta de acuerdo con esto para mantener

ES 2 337 832 T3

una composición gaseosa de estado esencialmente estacionario en la zona de reacción. El analizador de gas puede ser un analizador de gas convencional que determine la composición de la corriente de recirculación para mantener las relaciones de los componentes de corriente de alimentación. Dicho equipo está comercialmente disponible en una amplia variedad de fuentes. El analizador de gas se coloca típicamente para recibir gas desde un punto de muestreo situado entre la zona de reducción de la velocidad y el intercambiador de calor.

La velocidad de producción de poliolefina se puede controlar de manera conveniente ajustando la velocidad de inyección de composición de catalizador soportado, inyección de activador o ambas. Puesto que cualquier cambio en la velocidad de inyección de la composición de catalizador cambiará la velocidad de reacción y así la velocidad a la que se genera calor en el lecho, la temperatura de la corriente de recirculación que entra al reactor se ajusta para adaptarse a cualquier cambio en la velocidad de generación de calor. Esto asegura el mantenimiento de una temperatura esencialmente constante en el lecho. La instrumentación completa de tanto el lecho fluidizado como el sistema de enfriamiento de la corriente de recirculación es útil, por supuesto, para detectar cualquier cambio de temperatura en el lecho de manera que se permita o que el operario o un sistema de control automático convencional, haga un ajuste adecuado en la temperatura de la corriente de recirculación.

En una serie dada de condiciones de operación, el lecho fluidizado se mantiene a esencialmente una altura constante por retirada de una porción del lecho como producto a la velocidad de formación del producto polimérico en forma de partículas. Puesto que la velocidad de generación de calor está relacionada directamente con la velocidad de formación de producto, una medida de la elevación de la temperatura del fluido por el reactor (la diferencia entre la temperatura del fluido de entrada y la temperatura del fluido de salida) es indicativa de la velocidad de formación de polímero particular a una velocidad de fluido constante si no está presente líquido vaporizable o es insignificante, en el fluido de entrada.

En la descarga de producto polimérico en forma de partículas del reactor, es deseable y preferible separar fluido del producto y devolver el fluido al conducto de recirculación. Hay numerosas maneras conocidas en la técnica para llevar a cabo esta separación. Los sistemas de descarga del producto que se pueden emplear alternativamente se describen y se reivindican en la patente de EE.UU. 4.621.952. Tal sistema emplea típicamente al menos un par (paralelo) de tanques que comprende un tanque de sedimentación y un tanque de transferencia dispuestos en serie y con la fase gaseosa separada devuelta desde la parte superior del tanque de sedimentación a un punto en el reactor cerca de la parte superior del lecho fluidizado.

En la realización del reactor en fase gaseosa de lecho fluidizado, la temperatura del reactor del proceso de lecho fluidizado en la presente memoria oscila desde 70°C o 75°C u 80°C a 90°C o 95°C o 100°C o 110°C, en la que un intervalo de temperatura deseable comprende cualquier límite superior de temperatura combinado con cualquier límite inferior de temperatura descrito en la presente memoria. En general, la temperatura del reactor se hace operar a la temperatura más alta que sea factible, teniendo en cuenta la temperatura de sinterización del producto poliolefínico en el reactor y el ensuciamiento que puede tener lugar en el reactor o en el(los) conducto(s) de recirculación.

El procedimiento de la presente invención es adecuado para la producción de homopolímeros que comprenden unidades procedentes de etileno o copolímeros que comprenden unidades procedentes de etileno y al menos una u otras unidades más procedentes de olefina(s). El producto de polietileno final puede comprender de 0 a 15 ó 20% en peso de unidades procedentes de comonomero. Preferiblemente, el etileno se homopolimeriza o copolimeriza con α -olefinas, como se describió anteriormente, para producir polietilenos de baja densidad lineales, preferiblemente los que tienen una densidad en el intervalo de desde 0,910 a 0,970 g/cm³. Tales polietilenos son adecuados para tales aplicaciones como películas fundidas, películas moldeadas por soplado, artículos moldeados por inyección y artículos moldeados por soplado.

Otro aspecto de la invención se refiere al uso de una composición de catalizador soportado que comprende un alquilalumoxano, un alquilmetaloceno, un agente antiincrustante y un soporte de óxido inorgánico con un tamaño medio de partícula de desde 0,1 a 50 μ m y calcinado a una temperatura mayor que 750°C. En una realización, la composición catalítica se produce por combinación del alquilmetaloceno con el alquilalumoxano, seguido por la combinación con un soporte de óxido inorgánico. En otra realización, la composición de catalizador soportado no se pone en contacto con etileno u olefinas previamente a la inyección en un reactor de polimerización. En otra realización más, la combinación en cualquier etapa tiene lugar a, desde 35 a 100°C. En otra realización más, el soporte de óxido inorgánico se calcina a, desde 650 a 1.000°C. En otra realización más, el alquilmetaloceno es un alquilhafnoceno. Y en otra realización más, el alquilhafnoceno tiene la fórmula:



en la que n es 1 ó 2, p es 1, 2 ó 3, Cp es un ligando ciclopentadienilo unido al hafnio o un ligando isolobal a ciclopentadienilo o una versión sustituida del mismo y X se selecciona del grupo que consiste en alquilos de 1 a 10 átomos de carbono y alquenos de 2 a 12 átomos de carbono.

Así, las composiciones y los procedimientos de la presente invención se pueden describir alternativamente por cualquiera de las realizaciones descritas en la presente memoria o una combinación de cualquiera de las realizaciones descritas en la presente memoria. Las realizaciones de la invención, aunque sin querer decir que estén limitadas por, se pueden entender mejor por referencia a los siguientes ejemplos.

ES 2 337 832 T3

Ejemplo serie A

Esta serie de experimentos se llevó a cabo para demostrar las propiedades ventajosas de flujo de la composición de catalizador soportado de la invención. Se usó estearato de aluminio (Chemtura Corp., Middlebury, CT, 22 [CH₃(CH₂)₁₆COO]₂AlOH) en los ejemplos a continuación, como el “agente antiincrustante” ejemplar. El “alquilmetaloceno” ejemplar fue bis(n-propilciclopentadienil)hafnio dimetilo y se puede preparar por métodos conocidos en la técnica. El óxido inorgánico ejemplar fue la sílice (Ineos ES-757, tamaño medio de partícula de desde 22 a 28 μm por análisis de Malvern). Se midió la densidad volumétrica aparente más baja y las características de flujo de esta muestra y se registraron en la Tabla 1.

Ensayo del Embudo Usado para Medir las Propiedades de Flujo. El siguiente procedimiento explica en líneas generales las etapas seguidas para medir la fluidez del catalizador usando el ensayo del embudo. Debido a que las muestras de catalizador ensayadas son sensibles al aire y a la humedad, es necesario realizar el ensayo en condiciones anaerobias. Estas son embudos de vidrio en ángulo a 60 grados y cortados progresivamente mayores para conseguir el tamaño de abertura deseado. Los tamaños del embudo son aberturas de 14, 12, 10 y 5 mm. El ensayo de fluidez del catalizador se realiza en el interior de una caja de guantes a presión atmosférica. Las etapas son como sigue:

1. Se pesan veinte gramos de la muestra de catalizador que se tienen que medir en un embudo de 14 mm con el fondo cubierto.
2. Se pone en marcha el cronómetro cuando se retira la cubierta del fondo.
3. Se detiene el cronómetro cuando ha pasado toda la muestra.
4. Se registra el tiempo del cronómetro en el cuaderno de laboratorio y se repite el procedimiento usando un embudo de menor tamaño. Si el catalizador no fluye por un embudo de cierto tamaño, no se realizan más ensayos usando un embudo de menor tamaño.

Ejemplo Comparativo A1

Sistema Catalítico de Alquilmetaloceno

Se cargaron primero en un reactor de 2 galones (7,57 litros), 2,0 litros de tolueno después, 1.060 g de disolución de metilalumoxano al 30% en peso, en tolueno (disponible en Albemarle, Baton Rouge, La.) seguido por 22,7 g de bis(n-propilciclopentadienil)hafnio dimetilo como una disolución al 10% en tolueno. Se agitó la mezcla durante 60 minutos, a temperatura ambiente, después de lo cual se añadieron al líquido 850 g de sílice (Ineos ES-757) deshidratada a 650°C, con agitación lenta. Se aumentó la velocidad de agitación durante aproximadamente 10 minutos para asegurar la dispersión de la sílice en el líquido y después se añadió la cantidad apropiada de tolueno para preparar una suspensión acuosa de líquido a sólido con una consistencia de 4 cc/g de sílice. Se continuó el mezclado durante 15 minutos a 12,6 rad/s (120 rpm). Después se inició el secado por vacío y algo de purga de nitrógeno a 175°F (79,4°C). Cuando el catalizador de polimerización que comprendía el portador, sílice, pareció estar como gránulos sueltos, se dejó enfriar y se descargó en un recipiente purgado con nitrógeno. Se obtuvo un rendimiento aproximado de 1,2 Kg de catalizador de polimerización seco.

Se mezcló después el catalizador de metaloceno soportado, en una atmósfera de nitrógeno, con 3% en peso (basado en el peso de catalizador soportado) de compuesto de metal de carboxilato a temperatura ambiente. Todas las manipulaciones se realizaron en el interior de una caja de guantes llena de nitrógeno.

Se pesó en un matraz de 4 litros, 1,0 Kg de catalizador preparado como para el Ejemplo 2. Se añadieron al matraz los restos de carboxilato de metal (30 g) y se mezcló el contenido por rotación cuidadosa del matraz. Se continuó la rotación del matraz hasta que se mezclaron íntimamente los dos sólidos. Se tomó una muestra del catalizador mezclado y se realizó el ensayo de fluidez como se describió anteriormente.

Ejemplo Comparativo A1

Sistema de Catalizador de Haluro de metaloceno

Se cargaron primero en un reactor de 2 galones (7,57 litros) 2,0 litros de tolueno después 1.060 g de disolución de metilalumoxano al 30% en peso, en tolueno (Albemarle, Baton Rouge, La.), seguido por 19,6 g de difluoruro de bis(n-propilciclopentadienil)hafnio como una disolución al 10% en tolueno. Se agitó la mezcla durante 60 minutos, a temperatura ambiente, después de lo cual se añadieron al líquido 850 g de sílice (Ineos ES-757) deshidratada a 650°C, con agitación lenta. Se aumentó la velocidad de agitación durante aproximadamente 10 minutos para asegurar la dispersión de la sílice en el líquido y después se añadió la cantidad apropiada de tolueno para preparar una suspensión acuosa de líquido a sólido con una consistencia de 4 cc/g de sílice. Se continuó el mezclado durante 15 minutos, a 12,6 rad/s (120 rpm). Después se inició el secado por vacío y algo de purga de nitrógeno a 175°F (79,4°C). Cuando pareció que el catalizador de polimerización que comprendía el portador, sílice, estaba en forma de gránulos sueltos,

ES 2 337 832 T3

se dejó enfriar y se descargó en un recipiente purgado con nitrógeno. Se obtuvo un rendimiento aproximado de 1,2 Kg de catalizador de polimerización seco.

5 Se mezcló el catalizador de metalloceno soportado en una atmósfera de nitrógeno con 3% en peso (basado en el peso de catalizador) de compuesto de metal de carboxilato a temperatura ambiente. Todas las manipulaciones se llevaron a cabo en el interior de una caja de guantes cargada con nitrógeno.

10 En un matraz de 4 litros se pesó 1,0 Kg de catalizador preparado como para el Ejemplo comparativo 1. Se añadió al matraz el resto de carboxilato de metal (30 g) y se mezcló el contenido por rotación cuidadosa del matraz. Se continuó la rotación del matraz hasta que se mezclaron íntimamente los dos sólidos. Se tomó una muestra del catalizador mezclado y se realizó un ensayo de fluidez como se describió anteriormente.

Ejemplo Comparativo A2

15 *Alimentador de Catalizador*

20 Se cargó un catalizador preparado como para el ejemplo comparativo 1 (haluro de metalloceno) en un alimentador de catalizador seco, conectado a un reactor de polimerización en fase gaseosa. El alimentador de catalizador de metal usado en este ejemplo consiste en una cámara que incorpora un tamiz de malla 20 y una placa de metal con agujeros que conducen a un conducto de 1/8 pulgada (3,175 mm), que lleva el catalizador seco al reactor. La operación se lleva a cabo en una atmósfera de nitrógeno y se transfiere el catalizador seco mediante presión de nitrógeno.

25 Los numerosos intentos para transferir el catalizador al reactor para iniciar la polimerización dieron como resultado el taponamiento del tamiz del alimentador y el conducto de transferencia de 1/8 pulgada (3,175 mm). Se usaron diversas técnicas para aliviar los taponamientos (presión de nitrógeno aumentada, retroceso, esponjamiento de catalizador). Ninguno de estos métodos conocidos corrigió el problema de flujo del catalizador.

30 Se hizo un intento similar en un alimentador de catalizador limpio utilizando el catalizador mezclado, como se describió en el Ejemplo A1 (alquil-metalloceno). Esta vez el alimentador funcionó sin problemas. Se hizo pasar el catalizador por el tamiz de malla 20 y se transfirió por el tubo de 1/8 pulgada (3,175 mm) al reactor sin problemas. El ejemplo anterior demuestra la ventaja de utilizar bis(n-propilciclopentadien)hafnio dimetilo en vez del metalloceno análogo de difluor.

35 TABLA 1

Ensayos de Fluidez para composición de catalizador soportado que comprende compuesto de estearato de aluminio y alquilmetalloceno

Catalizador	Densidad Volumétrica, g/cm ³	tiempo de flujo 10 mm (s)	tiempo de flujo 7 mm (s)	tiempo de flujo 5 mm (s)
Estearato de aluminio, solo	0,25	SF	SF	SF
Hf-F ₂	0,35	2	6	206
Hf-Me ₂	0,35	2	6	100

SF = sin flujo

55 Se midió la Densidad Volumétrica (DV) vertiendo la composición de catalizador soportado por un embudo de 10 mm de diámetro en un cilindro de volumen fijado de 10 cm³. Todas las manipulaciones se llevaron a cabo en el interior de una caja de guantes en una atmósfera de nitrógeno. Se midió la densidad volumétrica como el peso de composición dividido por 10 cm³ para dar un valor en g/cm³.

60 Ejemplo serie B

65 Esta serie de experimentos se realizó para demostrar cómo la composición de catalizador soportado de la invención presenta una actividad de polimerización ventajosamente alta con respecto a polimerización de etileno cuando se calcina el soporte a una temperatura superior (por encima de 600°C) y/o cuando se activa/impregna a una temperatura superior.

ES 2 337 832 T3

5 *Calcinación.* Se cargó sílice cruda en un aparato deshidratante. Se inició un programa prefijado para empezar la deshidratación. Una velocidad de gradiente positivo típica es como sigue: se calienta la sílice a aproximadamente 200°C a una velocidad de aproximadamente 50°C por hora, después se mantiene a esa temperatura durante aproximadamente 2 horas, seguido por calentamiento a 600°C o 650°C u 875°C a una velocidad de aproximadamente 75°C a 100°C por hora, seguido por el mantenimiento durante aproximadamente 4 horas a esta temperatura, siempre bajo corriente de aire. El flujo de gas aire durante la deshidratación estaba prefijado a 2,4 cm/s (0,08 pie/s). Al final del ciclo de deshidratación, se detuvo el calor y se permitió que la sílice se enfriara a temperatura ambiente con flujo de gas nitrógeno prefijado a 2,4 cm/s (0,08 pie/s). Después se descargó la sílice en un cilindro y se mantuvo bajo atmósfera de nitrógeno hasta que se usó.

10 *Polimerización.* Los sistemas de catalizador soportado descritos en la presente memoria se inyectaron en un reactor de lecho fluidizado en fase gaseosa, continuo, que comprendía un reactor de 18 pulgadas (45,7 cm) de diámetro con un diámetro interno de 16,5 pulgadas (41,9 cm). El lecho fluidizado, presente en cada uno de dicho tipo de reactor, se hace de gránulos de polímero. Las corrientes de alimentación gaseosa de etileno e hidrógeno junto con comonomero líquido (1-hexeno) se mezclaron juntas en una disposición en T de mezclamiento y se introdujeron por debajo del lecho del reactor en un conducto de gas de recirculación. Se controlaron los caudales individuales de etileno, hidrógeno y comonomero para mantener blancos de composición fijados. Se controló la concentración de etileno para mantener una presión parcial de etileno constante. Se controló el hidrógeno para mantener una relación molar de hidrógeno a etileno constante. La concentración de todos los gases se midió mediante un cromatógrafo de gases en línea para asegurar una composición relativamente constante en la corriente de gas de recirculación. Se inyectó directamente el metaloceno soportado sólido al lecho fluidizado usando nitrógeno purificado a aproximadamente 1,5 lb/h (0,68 kg/h) usando un alimentador de catalizador que comprendía un conducto por el que se suministró el catalizador. Una presión de nitrógeno efectuó el flujo de catalizador seco por el conducto del alimentador. El lecho de reacción de crecimiento de partículas poliméricas se mantuvo en un estado fluidizado por el flujo continuo de la alimentación de reposición y gas de recirculado por la zona de reacción. Se usó una velocidad de gas superficial de 1 a 3 pie/s (30,5 cm/s a 91,4 cm/s) para conseguir esto. Se hizo funcionar el reactor a una presión total de 300 psig (2.069 kPa), una temperatura del reactor de aproximadamente 85°C y se usó una velocidad del gas superficial de aproximadamente 2,25 pie/s (68,6 cm/s) para conseguir la fluidización de los gránulos. Para mantener una temperatura del reactor constante, la temperatura del gas de recirculado se ajusta continuamente arriba o abajo para adaptarse a cualquier cambio en la velocidad de generación de calor debido a la polimerización. El lecho fluidizado se mantuvo a una altura constante por retirada de una porción del lecho a una velocidad igual a la velocidad de formación de producto en forma de partículas. El producto se retiró semicontinuosamente por una serie de válvulas en una cámara de volumen fijado, que se vuelve a descargar simultáneamente al reactor. Esto permite la eliminación altamente eficaz del producto, mientras al mismo tiempo se recircula una gran porción de los gases no reaccionados de vuelta al reactor. Este producto se purga para retirar los hidrocarburos ocluidos y se trata con una pequeña corriente de nitrógeno humidificado para desactivar cualquier cantidad en trazas de catalizador residual.

40 Ejemplo Comparativo B1

Se formó una disolución de metilalumoxano y difluoruro de bis(n-propilciclopentadienil)hafnio (HfPF) por adición de 3.000 g de disolución de MAO al 10% en peso, en tolueno, en 18,58 g de HfPF en un recipiente de 6 l galones (6 galones son 22,71 l). Se agitó la mezcla durante 1 hora a temperatura ambiente (27°C a 30°C). Después se añadieron 831 g de sílice deshidratada Ineos 757 a 600°C, a esta disolución premezclada. Se agitó la suspensión acuosa resultante durante 1 hora, a temperatura ambiente (27°C a 30°C). El catalizador final se secó después a gránulos sueltos a vacío a 85°C.

Ejemplo Comparativo B2(a)

50 Se formó una disolución de metilalumoxano y difluoruro de bis(n-propilciclopentadienil)hafnio (HfPF) por adición de 3.000 g de disolución de MAO al 10% en peso, en tolueno, sobre 18,58 g de HfPF en un recipiente de 6 l galones (6 galones son 22,71 l). Se agitó la mezcla durante 1 hora a 50°C. Después se añadieron 831 g de sílice deshidratada Ineos 757 a 600°C, a esta disolución premezclada. Se agitó la suspensión acuosa resultante durante 1 hora a temperatura ambiente, 50°C. Después se secó el catalizador final a gránulos sueltos a vacío a 85°C.

55 Ejemplo Comparativo B2(b)

Se produjo una composición de catalizador similar a la del Experimento B2(a), excepto que las temperaturas de activación e impregnación fueron a 75°C.

60 Ejemplo Comparativo B3

65 Se formó una disolución de metilalumoxano y difluoruro de bis(n-propilciclopentadienil)hafnio (HfPF) por adición de 3.000 g de disolución de MAO al 10% en peso, en tolueno, sobre 18,58 g de HfPF en un recipiente de 6 l galones (6 galones son 22,71 l). Se agitó la mezcla durante 1 hora a temperatura ambiente (27°C a 30°C). Después se añadieron 831 g de sílice deshidratada Ineos 757 a 875°C, a esta disolución premezclada. Se agitó la suspensión acuosa resultante durante 1 hora a temperatura ambiente (27°C a 30°C). Después se secó el catalizador final a gránulos sueltos a vacío a 85°C.

ES 2 337 832 T3

Ejemplo Comparativo B4

5 Se formó una disolución de metilalumoxano y bis(n-propilciclopentadienil)hafnio dimetilo (HfPMe) por adición de 521 g de disolución de MAO al 30% en peso, en tolueno, sobre 11,33 g de HfPMe en un recipiente de 6 l galones (6 galones son 22,71 l). Se añadieron 950 g de tolueno seco y se agitó la mezcla durante 1 hora a temperatura ambiente (27°C a 30°C). Después se añadieron 425 g de sílice deshidratada Ineos 757 a 600°C, sobre esta disolución premezclada. Se agitó la suspensión acuosa resultante durante 1 hora a temperatura ambiente (27°C a 30°C). Después se secó el catalizador final a gránulos sueltos a vacío a 75°C.

10 En un experimento aparte, se añadió estearato de aluminio al 3% en peso a esta composición de catalizador soportado, como se describió en la Serie de Experimentos A. Se ensayó la composición de catalizador resultante en un reactor de fase gaseosa de lecho fluidizado, como se describió anteriormente. La productividad de catalizador resultante osciló desde 10.000 a 13.000 lb de PE /lb de catalizador (10.000 a 13.000 kg de PE /kg de catalizador).

15 Ejemplo Comparativo B5

20 Se formó una disolución de metilalumoxano y bis(n-propilciclopentadienil)hafnio dimetilo (HfPMe) por adición de 750 g de disolución de MAO al 30% en peso, en tolueno, sobre 16,32 g de HfPMe en un recipiente de 6 l galones (6 galones son 22,71 l). Se añadieron 1.390 g de tolueno seco y se agitó la mezcla durante 1 hora a temperatura ambiente, 50°C. Después se añadieron 612 g de sílice deshidratada Ineos 757 a 600°C, sobre esta disolución premezclada. Se agitó la suspensión resultante durante 1 hora a temperatura ambiente, 50°C. Después se secó el catalizador final a gránulos sueltos a vacío a 75°C.

25 Ejemplo B6

30 Se formó una disolución de metilalumoxano y bis(n-propilciclopentadienil)hafnio dimetilo (HfPMe) por adición de 980 g de disolución de MAO al 30% en peso, en tolueno, sobre 21,33 g de HfPMe en un recipiente de 6 l galones (6 galones son 22,71 l). Se añadieron 1.790 g de tolueno seco y se agitó la mezcla durante 1 hora a temperatura ambiente, 50°C. Después se añadieron 800 g de sílice deshidratada Ineos 757 a 875°C sobre esta disolución premezclada. Se agitó la suspensión acuosa resultante durante 1 hora a temperatura ambiente, 50°C. Después se secó el catalizador final a gránulos sueltos a vacío a 75°C.

35 En un experimento aparte, se añadió estearato de aluminio al 3% en peso a esta composición de catalizador soportado, como se describe en la Serie de Experimentos A. Se ensayó la composición de catalizador resultante en un reactor de fase gaseosa de lecho fluidizado, como se describió anteriormente. La productividad de catalizador resultante fue aproximadamente 18.000 lb de PE/lb de catalizador (18.000 kg de PE/kg de catalizador). Así, cuando se compara esto con la productividad encontrada en el Experimento B4, es evidente que se observa una productividad aumentada incluso en presencia del carboxilato de metal, estearato de aluminio.

45 (Tabla pasa a página siguiente)

50

55

60

65

Tabla 2. Influencia de la Temperatura de Activación/Impregnación

Ejemplo Nº	Descripción del catalizador	Variables del Procedimiento				Datos Analíticos		Actividad (g de PE/mmoles Hf) ¹
		Temp. Activación, °C	Temp. Impregnación, °C	Temp. Secado, °C	Hf (mmoles/g cat)	Al (mmoles/g cat)		
B1	Hf-F	27	27	80-85	0,035	3,85	76.272	
B2(a)	Hf-F	50	50	80-85	0,039	4,02	99.153	
B2(b)	Hf-F	75	75	80-85	0,037	4,52	95.455	
B4	Hf-Me	27	27	75	0,042	4,2	100.180	
B5	Hf-Me	50	50	75	0,044	4,3	99.699	

1. La presión de 1.517 kPa es la presión parcial de etileno a la que se midieron las actividades.

Tabla 3. Influencia de la Temperatura de Calcinación de Soporte Inorgánico

Experimento Nº	Descripción del catalizador	Temp. Activación, °C	Datos Analíticos		Actividad (g de PE/mmoles de Hf) ²
			Hf (mmoles/g cat)	Al (mmoles/g cat)	
B1	Hf-F	600	0,036	4,4	80.962
B3	Hf-F	875	0,035	4,2	131.793
B5	Hf-Me	600	0,044	4,3	99.699
B6	Hf-Me	875	0,041	4,8	134.864

1. Esto se preparó a una temperatura de activación/impregnación de 50°C.

2. La presión de 1.517 kPa es la presión parcial de etileno a la que se midieron las actividades.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de catalizador de alquilmetaloceno soportado que comprende un alquilalumoxano, un alquilmetaloceno y un soporte inorgánico con un tamaño medio de partícula de desde 0,1 a 100 μm y calcinado a una temperatura de 750°C o mayor.

2. La composición de catalizador de alquilmetaloceno soportado según la reivindicación 1, en la que se produce la composición de catalizador de alquilmetaloceno por combinación del alquilmetaloceno con el alquilalumoxano, seguido por la combinación con el soporte de óxido inorgánico.

3. La composición de catalizador de alquilmetaloceno soportado según la reivindicación 1, que comprende además un carboxilato de metal, en la que 20 gramos de la composición de catalizador de alquilmetaloceno soportado fluirán por un embudo de 5 mm de diámetro a 25°C y presión de 1 atm en menos de 200 segundos.

4. La composición de catalizador de alquilmetaloceno soportado según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la composición de catalizador soportado no se pone en contacto con etileno u olefinas previamente a la inyección en un reactor de polimerización.

5. La composición de catalizador de alquilmetaloceno soportado según la reivindicación 2, en la que la combinación en cualquier etapa tiene lugar a, de 35 a 100°C.

6. La composición de catalizador de alquilmetaloceno soportado según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el alquilmetaloceno es un alquilhafnoceno.

7. La composición de catalizador de alquilmetaloceno soportado según la reivindicación 6, en la que el alquilhafnoceno tiene la fórmula:



en la que n es 1 ó 2, p es 1, 2 ó 3, Cp es un ligando ciclopentadienilo unido al hafnio o un ligando isolobal a ciclopentadienilo o una versión sustituida del mismo y X se selecciona del grupo que consiste en alquilos de 1 a 10 átomos de carbono y alqueniilos de 2 a 12 átomos de carbono.

8. La composición de catalizador de alquilmetaloceno soportado según la reivindicación 7, en la que X se selecciona del grupo que consiste en alquilos de 1 a 5 átomos de carbono y alqueniilos de 2 a 6 átomos de carbono.

9. La composición de catalizador de alquilmetaloceno soportado según la reivindicación 7 o la reivindicación 8, en la que n es 2 y p es 1 ó 2.

10. La composición de catalizador de alquilmetaloceno soportado según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, en la que cada Cp se sustituye independientemente con, desde uno, dos o tres grupos seleccionados del grupo que consiste en: metilo, etilo, propilo, butilo e isómeros de los mismos.

11. La composición de catalizador de alquilmetaloceno soportado según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende además un agente antiincrustante.

12. La composición de catalizador de alquilmetaloceno soportado según la reivindicación 11, en la que el agente antiincrustante es un carboxilato de metal que comprende un átomo del Grupo 2 al Grupo 13 coordinado con al menos un carboxilato de 6 a 30 átomos de carbono.

13. La composición de catalizador de alquilmetaloceno soportado según la reivindicación 12, en la que el catalizador soportado comprende desde 0,5 a 10% en peso del carboxilato de metal, por peso de la composición de catalizador soportado.

14. Un método de polimerización de olefinas que comprende combinar etileno y opcionalmente al menos una α -olefina con una composición de catalizador de alquilmetaloceno soportado que comprende un activador, un alquilmetaloceno y un soporte de óxido inorgánico con un tamaño medio de partícula de, desde 0,1 a 100 μm y calcinado a una temperatura de 750°C o mayor y aislar un polietileno con una densidad en el intervalo de, desde 0,910 a 0,970 g/cm^3 .

15. El método según la reivindicación 14, en el que la composición de catalizador de alquilmetaloceno soportado comprende además un carboxilato de metal y en el que la composición de catalizador se lleva al reactor mediante un conducto con un diámetro interno de Δ en el momento (t + x), donde x = 0; en el que x oscila desde mayor que 0 a 24 h, el diámetro interno, inclusive la acumulación de catalizador soportado, es $\geq 0,90 \Delta$.

16. El método según la reivindicación 14 ó 15, en el que la composición de catalizador de alquilmetaloceno soportado no se pone en contacto con etileno u olefinas previamente a la inyección en un reactor de polimerización.

ES 2 337 832 T3

17. El método según cualquiera de las reivindicaciones 14 a 16, que comprende además un agente antiincrustante.

18. El método según la reivindicación 17, en el que el agente antiincrustante es un compuesto de metal de carboxilato que comprende un átomo del Grupo 2 al Grupo 13 con al menos un carboxilato de 6 a 30 átomos de carbono.

19. El método según cualquiera de las reivindicaciones 14-18, en el que la composición de catalizador de alquilmetaloceno soportado se lleva al reactor por un conducto con un diámetro interno de, desde 1 a 5 mm.

20. El método según la reivindicación 19, en el que la composición de catalizador de alquilmetaloceno soportado se lleva a una velocidad de, desde 0,5 a 5 kg/h.

21. El método según cualquiera de las reivindicaciones 14-20, en el que el alquilmetaloceno es un alquilhafnoceno.

22. El método según la reivindicación 21, en el que el alquilhafnoceno presenta la fórmula:



en la que n es 1 ó 2, p es 1, 2 ó 3, Cp es un ligando ciclopentadienilo unido al hafnio o un ligando isolobal a ciclopentadienilo o una versión sustituida del mismo y X se selecciona del grupo que consiste en alquilos de 1 a 10 átomos de carbono y alquienilos de 2 a 12 átomos de carbono.

23. El método según la reivindicación 22, en el que X se selecciona del grupo que consiste en alquilos de 1 a 5 átomos de carbono y alquienilos de 2 a 6 átomos de carbono.

24. El método según la reivindicación 22 ó 23, en el que n es 2, p es 1 ó 2.

25. El método según cualquiera de las reivindicaciones 22-24, en el que cada Cp se sustituye independientemente con, desde uno, dos o tres grupos seleccionados del grupo que consiste en: metilo, etilo, propilo, butilo e isómeros de los mismos.

26. El método según cualquiera de las reivindicaciones 14-25, en el que el soporte de óxido inorgánico se calcina a, desde 900 a 1.000°C.

27. El método según cualquiera de las reivindicaciones 14-26, en el que la presión parcial de etileno en el reactor es mayor que 1.200 kPa.

28. El método según cualquiera de las reivindicaciones 14-27, en el que la α -olefina se selecciona de: propeno, 1-butano, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno y 1-octeno.

29. El método según cualquiera de las reivindicaciones 14-28, donde la composición de catalizador soportado comprende desde 0,5 a 10% en peso de un agente antiincrustante, por peso de la composición de catalizador soportado.