

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 899 119**

51 Int. Cl.:

C08F 4/6592 (2006.01)

C08F 4/659 (2006.01)

C08F 4/64 (2006.01)

C08F 210/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.09.2017 PCT/US2017/053427**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.04.2018 WO18064035**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.09.2017 E 17788338 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.10.2021 EP 3519450**

54 Título: **Catalizadores de polimerización biomodal**

30 Prioridad:

30.09.2016 US 201662402592 P

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

10.03.2022

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MURE, CLIFF R. y
LYNN, TIMOTHY R.**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 899 119 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

Catalizadores de polimerización bimodal

Campo de la técnica

5 Las realizaciones de la presente descripción están dirigidas a catalizadores de polimerización bimodal, más específicamente, las realizaciones están dirigidas a catalizadores de polimerización bimodal que se pueden usar para formar polímeros bimodales.

Antecedentes

10 Los polímeros se pueden usar para una serie de productos que incluyen películas y tuberías, entre otros. Los polímeros se pueden formar haciendo reaccionar uno o más tipos de monómeros en una reacción de polimerización. Existe un enfoque continuo en la industria sobre el desarrollo de materiales y/o procesos nuevos y mejorados que se puedan usar para formar polímeros.

El Documento de Patente de Número WO-A-2011/087520 se refiere a un sistema catalizador de polimerización que comprende: un primer compuesto catalizador; y un segundo compuesto catalizador; en donde el primer compuesto catalizador comprende un compuesto de bifenilfenol sin esencialmente respuesta de hidrógeno.

15 El Documento de Patente de Número WO-A-2013/070602 se refiere a un método para producir una poliolefina, que comprende: poner en contacto una o más olefinas con un sistema catalizador en un reactor de polimerización en condiciones suficientes para producir una poliolefina, en donde el sistema catalizador comprende un primer compuesto catalizador de metalloceno que comprende: un primer átomo de metal de transición; dos ligandos ciclopentadienilo unidos al primer átomo de metal de transición, y dos grupos salientes unidos al primer átomo de metal de transición, en donde al menos un grupo saliente se selecciona del grupo que consiste en un halo-fenoxi y un halo-alcoxi; y donde
20 el primer compuesto catalizador de metalloceno tiene una productividad de catalizador que es al menos un 20 % mayor que un compuesto catalizador de metalloceno comparativo usado para producir la misma poliolefina, en donde el compuesto catalizador de metalloceno comparativo es el mismo que el primer compuesto catalizador de metalloceno pero no tiene un grupo saliente que es un halo-fenoxi o un halo-alcoxi y en su lugar tiene grupos salientes metilo.

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

30 Se han usado varias composiciones catalizadoras que contienen catalizadores de sitio único, por ejemplo, metalloceno, para preparar copolímeros de polietileno, produciendo copolímeros relativamente homogéneos a buenas velocidades de polimerización. A diferencia de las composiciones catalizadoras de Ziegler-Natta tradicionales, las composiciones catalizadoras de sitio único, tales como los catalizadores de metalloceno, son compuestos catalíticos en los que cada molécula de catalizador contiene uno o sólo unos pocos sitios de polimerización. Los catalizadores de sitio único pueden producir copolímeros de polietileno que tienen una distribución de peso molecular estrecha. Aunque existen
35 catalizadores de sitio único que pueden producir distribuciones de peso molecular más amplias, los polímeros producidos por estos catalizadores a menudo muestran un estrechamiento de la distribución de peso molecular (MWD, por sus siglas en inglés) a medida que aumenta la temperatura de reacción, por ejemplo, para aumentar las velocidades de producción. Además, un catalizador de sitio único a menudo incorporará una cantidad de comonomero en las moléculas del copolímero de polietileno. En general, se sabe en la técnica que la MWD de una poliolefina afecta a diferentes atributos del producto. Los polímeros con una amplia distribución de peso molecular pueden tener propiedades físicas y/o mecánicas mejoradas, tales como rigidez, tenacidad, procesabilidad y resistencia al agrietamiento por estrés ambiental (ESCR, por sus siglas en inglés), entre otras.

45 Para lograr estas propiedades, los polímeros bimodales se han vuelto cada vez más importantes en la industria de las poliolefinas, con una variedad de fabricantes que ofrecen productos de este tipo. Los polímeros bimodales generalmente se refieren a polímeros producidos usando dos o más tipos de catalizadores diferentes o dos o más entornos de reactor diferentes, de modo que los polímeros resultantes tienen una distribución de peso molecular bimodal que típicamente incluye un componente de bajo peso molecular y un componente de alto peso molecular (con un comparativamente alto peso molecular y/o intervalo de pesos moleculares que el componente de bajo peso molecular). Mientras que la tecnología anterior se basaba en sistemas de dos reactores para generar dicho material,
50 los avances en el diseño de catalizadores y la tecnología de soportes han permitido el desarrollo de sistemas de catalizadores bimetalícos de reactor único capaces de producir polietileno de alta densidad (HDPE, por sus siglas en inglés) bimodal. Estos sistemas son atractivos tanto desde el punto de vista de los costes como de la facilidad de uso.

El control de estas propiedades se obtiene en su mayor parte mediante la elección del sistema catalizador. Así, el diseño del catalizador es importante para producir polímeros que sean atractivos desde un punto de vista comercial.
55 Debido a las propiedades físicas mejoradas de los polímeros con las distribuciones moleculares amplias necesarias para productos comercialmente deseables, existe la necesidad de técnicas controladas y/o materiales para formar copolímeros de polietileno que tengan una distribución de peso molecular deseable y/o que tengan una distribución

deseada de comonomero entre un componente de polietileno de alto peso molecular y un componente de polietileno de bajo peso molecular de una composición de polietileno bimodal.

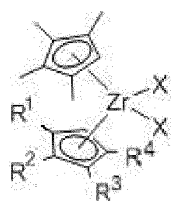
Breve descripción de los dibujos

5 La Figura 1 es un gráfico representativo de la distribución de peso molecular de la poliolefina polimerizada con un sistema catalizador de polimerización bimodal que incluye un catalizador de polimerización de olefinas no metaloceno y un catalizador de circonoceno de Fórmula I, según las realizaciones descritas en la presente invención.

La Figura 2 es un esquema de un sistema de reactor en fase gaseosa, que muestra la adición de un sistema catalizador de polimerización bimodal que incluye un catalizador de polimerización de olefinas no metaloceno y un catalizador de circonoceno de Fórmula I, según las realizaciones descritas en la presente invención.

10 **Resumen**

La presente descripción proporciona sistemas catalizadores de polimerización bimodal que incluyen un catalizador de polimerización de olefinas no metaloceno y un catalizador de circonoceno de Fórmula I:



(Fórmula I)

15 donde R⁴ es independientemente un grupo alquilo de C₁ a C₂₀, arilo o aralquilo o un hidrógeno, donde R³ es un grupo alquilo de C₁ a C₂₀, arilo o aralquilo de, y donde cada X es independientemente un haluro, grupo alquilo de C₁ a C₂₀, aralquilo o hidrógeno, y donde:

R¹ y R² de la Fórmula I, junto con los átomos de carbono a los que están unidos, forman un grupo cicloalquilo.

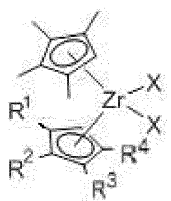
20 Se pueden proporcionar composiciones de polietileno bimodal que incluyen un componente de polietileno de alto peso molecular y un componente de polietileno de bajo peso molecular, donde la relación entre el peso molecular promedio en peso del componente de alto peso molecular al peso molecular promedio en peso del componente de bajo peso molecular de la composición es de 1:3 a 1:50, y donde los componentes de polietileno de alto y de bajo peso molecular se forman juntos en un solo reactor mediante un sistema catalizador de polimerización bimodal que incluye un catalizador de polimerización de olefinas no metaloceno y un catalizador de circonoceno de Fórmula I, como se describe en la presente invención.

25 La presente descripción proporciona métodos para producir polietileno bimodal, comprendiendo los métodos un componente de polietileno de alto peso molecular (HMW, por sus siglas en inglés) y un componente de polietileno de bajo peso molecular (LMW, por sus siglas en inglés) en donde la relación entre el peso molecular promedio en peso del componente de alto peso molecular y el peso molecular promedio en peso del componente de bajo peso molecular de la composición es de 1:3 a 1:50, comprendiendo el método:

30 polimerizar etileno en un solo reactor en presencia de un sistema catalizador de polimerización bimodal para formar el polietileno bimodal, en donde el sistema catalizador de polimerización bimodal comprende:

un catalizador de polimerización de olefinas no metaloceno; y

un catalizador de circonoceno de Fórmula I:



(Fórmula I)

35 donde R⁴ es independientemente un grupo alquilo de C₁ a C₂₀, arilo o aralquilo o un hidrógeno, donde R³ es un grupo alquilo de C₁ a C₂₀, arilo o aralquilo, y donde cada X es independientemente un haluro, grupo alquilo de C₁ a C₂₀, aralquilo o hidrógeno, y donde:

R¹ y R² de la Fórmula I, junto con los átomos de carbono a los que están unidos, forman un grupo cicloalquilo.

El resumen anterior de la presente descripción no pretende describir cada realización descrita o cada implementación de la presente descripción. La descripción que sigue ejemplifica más particularmente realizaciones ilustrativas. En varios lugares de la solicitud se proporciona orientación a través de listas de ejemplos, cuyos ejemplos se pueden usar en varias combinaciones. En cada caso, la lista mencionada sirve solo como un grupo representativo y no se debe interpretar como una lista exclusiva.

Descripción detallada

En la presente invención se describen sistemas catalizadores de polimerización bimodal, composiciones de polietileno bimodal formadas mediante sistemas catalizadores de polimerización bimodal y métodos para producir polietileno bimodal que emplean sistemas catalizadores de polimerización bimodal. Los sistemas catalizadores de polimerización bimodal incluyen un catalizador de circonoceno de Fórmula I, como se describe en la presente invención. En general, las presentes técnicas están dirigidas al catalizador de circonoceno de Fórmula I que mejora la economía de la polimerización y proporciona propiedades de polímero deseables. Por ejemplo, los sistemas catalizadores de polimerización bimodal que incluyen el catalizador de circonoceno de Fórmula I se pueden emplear en un solo reactor para formar composiciones de polietileno bimodal con propiedades deseables tales como una distribución de peso molecular deseable (por ejemplo, amplia) y/o con una distribución deseada de comonomero entre un componente de polietileno de alto peso molecular y un componente de polietileno de bajo peso molecular de una composición de polietileno bimodal.

En diversas realizaciones, se puede seleccionar un catalizador de circonoceno de Fórmula I para producir un componente de bajo peso molecular correspondiente a un primer pico en una gráfica de distribución de peso molecular de una composición de polietileno bimodal, como se describe en la presente invención. Por supuesto, se pueden emplear otros catalizadores de metaloceno, como se describe en la presente invención, además del catalizador de circonoceno de Fórmula I. Se puede seleccionar un no metaloceno, como se describe en la presente invención, para producir un componente de peso molecular más alto correspondiente a un segundo pico en un gráfico de distribución de peso molecular de una composición de polietileno bimodal, como se describe en la presente invención.

La Figura 1 es un gráfico representativo de la distribución de peso molecular de la poliolefina producida con un sistema catalizador de polimerización bimodal que incluye un catalizador de polimerización de olefinas no metaloceno y un catalizador de circonoceno de Fórmula I, según las realizaciones descritas en la presente invención. En la gráfica 100, el eje x 130 representa un logaritmo de un peso molecular de un polímero, un primer eje y 120 representa un diferencial de una cantidad del polímero a varios pesos moleculares del polímero, un segundo eje y 140 representa (como % en peso de C₆) una cantidad de comonomero (es decir, 1-hexeno) en un polietileno.

La Figura 1 muestra un gráfico de distribución de peso molecular de polietileno bimodal del Ejemplo 1, del Ejemplo 2 y del Ejemplo Comparativo 1, como se describe en la presente invención. Como se mencionó, los polietilenos bimodales incluyen un componente de polietileno de alto peso molecular y un componente de polietileno de bajo peso molecular.

En varias realizaciones de la presente invención, un componente de polietileno de alto peso molecular (es decir, polietileno con un peso molecular promedio en peso de 400.000 a 700.000 g/mol, representado por un segundo pico en una distribución de peso molecular del polietileno) comprende un polietileno con una cantidad de comonomero de 1-hexeno presente en una cantidad del 3,0 por ciento en peso (% en peso) del polietileno al 6,0 % en peso del polietileno. En diversas realizaciones de la presente invención, un componente de polietileno de bajo peso molecular (polietileno con un peso molecular promedio en peso de 5.000 a 35.000 g/mol, representado por un primer pico en una distribución de peso molecular del polietileno) comprende un polietileno con una cantidad de comonomero de 1-hexeno presente en una cantidad del 1,5 % en peso del polietileno al 2,5 % en peso del polietileno.

La relación del Mw para un componente de bajo peso molecular al Mw para un componente de alto peso molecular puede estar entre 1:1 y 1:30, o aproximadamente entre 1:2 y 1:5, entre otras posibilidades.

Compuestos catalizadores

Compuestos catalizadores de circonoceno

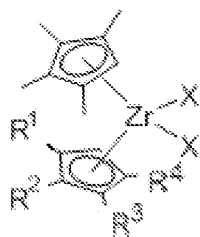
Los catalizadores de circonoceno son un tipo de catalizador de metaloceno. Los compuestos catalizadores de metaloceno pueden incluir compuestos de "medio sándwich" y/o "sándwich completo" con uno o más ligandos Cp (por ejemplo, ciclopentadienilo y ligandos isolobal a ciclopentadienilo) unidos al menos a un átomo de metal del Grupo 3 al Grupo 12, y uno o más grupos salientes unidos al menos a un átomo metálico. Como se usa en la presente invención, toda referencia a la Tabla Periódica de los Elementos y a los grupos de la misma es a la NEW NOTATION publicada en HAWLEY'S CONDENSED CHEMICAL DICTIONARY, Decimotercera edición, John Wiley & Sons, Inc., (1.997) (reproducido con permiso de la IUPAC), a menos que se haga referencia al formulario anterior de la IUPAC señalado con números romanos (que también aparecen en el mismo), o a menos que se indique lo contrario.

Los ligandos Cp son uno o más anillos o sistemas de anillos, al menos una parte de los cuales incluye sistemas con enlaces π , tales como ligandos de cicloalcadienilo y análogos heterocíclicos. Los anillos o sistemas de anillos incluyen típicamente átomos seleccionados del grupo que consiste en los átomos de los Grupos 13 a 16 y, en una realización ejemplar particular, los átomos que componen 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 ejemplar más particular, los ligandos Cp se seleccionan del grupo que consiste en ligandos ciclopentadienilo sustituidos y no sustituidos y ligandos isolobal a ciclopentadienilo, cuyos ejemplos no limitantes incluyen ciclopentadienilo, indenilo, fluorenilo y otras estructuras. Otros ejemplos no limitantes de tales ligandos incluyen ciclopentadienilo, ciclopentafenantreneilo, 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 comenta y describe con más detalle a continuación) y versiones heterocíclicas de los mismos.

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

Como se mencionó, los sistemas catalizadores de polimerización bimodal pueden incluir un metalloceno, por ejemplo, el catalizador de circonoceno de Fórmula I:



(Fórmula I)

donde cada uno de R¹, R², R³ y R⁴, son independientemente un grupo alquilo de C₁ a C₂₀, arilo o aralquilo o un hidrógeno, donde R³ es un grupo alquilo de C₁ a C₂₀, arilo o aralquilo, y donde cada X es independientemente un haluro, grupo alquilo de C₁ a C₂₀, aralquilo o hidrógeno. Dicho de manera diferente, cada uno de R¹, R², R³ y R⁴, son independientemente un grupo alquilo de C₁ a C₂₀, un grupo arilo de C₆ a C₂₀ o aralquilo de C₇ a C₂₀ o un hidrógeno. Además, en la Fórmula I se entiende que el ligando Cp 'superior' (opuesto al ligando Cp 'inferior' que incluye R¹, R², R³ y R⁴) muestra cuatro grupos -CH₃ ("metilo").

Como se usa en la presente invención, la frase "sistema catalizador" o "sistema catalizador bimodal" incluye al menos un "componente catalizador" y al menos un "activador", los cuales se describen con más detalle en la presente invención. El sistema catalizador también puede incluir otros componentes, tales como soportes, etc., y no se limita al componente catalizador y/o al activador solo o en combinación. El sistema catalizador puede incluir cualquier número de componentes catalizadores en cualquier combinación como se describe en la presente invención, así como cualquier activador en cualquier combinación como se describe en la presente invención.

Como se usa en la presente invención, la frase "compuesto catalizador" incluye cualquier compuesto que, una vez activado apropiadamente, es capaz de catalizar la polimerización u oligomerización de olefinas.

Como se usa en la presente invención, la frase "grupo saliente" se refiere a uno o más restos químicos unidos al centro metálico del componente catalizador que se pueden abstraer del componente catalizador mediante un activador, produciendo así la especie activa para la polimerización u oligomerización de olefinas.

Como se usa en la presente invención, un "hidrocarbilo" incluye radicales alifáticos, cíclicos, olefínicos, acetilénicos y aromáticos (es decir, radicales hidrocarbonados) que comprenden hidrógeno y carbono que son deficientes en un hidrógeno. Un "hidrocarbilenio" es deficiente en dos hidrógenos.

Como se usa en la presente invención, un "alquilo" incluye radicales parafínicos lineales, ramificados y cíclicos que son deficientes en un hidrógeno. Así, por ejemplo, un grupo -CH₃ ("metilo") y un grupo CH₃CH₂- ("etilo") son ejemplos de alquilos.

Como se usa en la presente invención, un "alqueno" incluye radicales olefínicos lineales, ramificados y cíclicos que son deficientes en un hidrógeno; los radicales alqueno incluyen radicales acetileno lineales, ramificados y cíclicos deficientes en un radical hidrógeno.

5 Como se usa en la presente invención, los grupos "arilo" incluyen fenilo, naftilo, piridilo y otros radicales cuyas moléculas tienen la estructura de anillo característica de benceno, naftileno, fenantreno, antraceno, etc. Se entiende que un grupo "arilo" puede ser un grupo arilo de C₆ a C₂₀. Por ejemplo, una estructura aromática -C₆H₅ es un "fenilo", una estructura aromática C₆H₄ 2- es un "fenileno". Un grupo "arilalquilo" es un grupo alquilo con un grupo arilo colgante del mismo. Se entiende que un grupo "aralquilo" puede ser un grupo aralquilo de C₇ a C₂₀. Un "alquilarilo" es un grupo arilo con uno o más grupos alquilo colgantes del mismo.

10 Como se usa en la presente invención, un "alquileo" incluye radicales hidrocarbonados lineales, ramificados y cíclicos deficientes en dos hidrógenos. Por lo tanto, -CH₂- ("metileno") y -CH₂CH₂- ("etileno") son ejemplos de grupos alquileo. Otros grupos deficientes en dos radicales de hidrógeno incluyen "arileno" y "alquenoileno".

15 Como se usa en la presente invención, la frase "heteroátomo" incluye cualquier átomo que no sea carbono e hidrógeno que pueda unirse al carbono, y en una realización se selecciona del grupo que consiste en B, Al, Si, Ge, N, P, O y S. Un "grupo que contiene heteroátomos" es un radical hidrocarbonado que contiene un heteroátomo y puede contener uno o más heteroátomos iguales o diferentes, y de 1 a 3 heteroátomos en una realización particular. Ejemplos no limitantes de grupos que contienen heteroátomos incluyen radicales de iminas, aminas, óxidos, fosfinas, éteres, cetonas, oxoazolininas heterocíclicas, oxazolininas, tioéteres y similares.

20 Como se usa en la presente invención, un "alquilcarboxilato", "arilcarboxilato" y "alquilarilcarboxilato" es un alquilo, arilo y alquilarilo, respectivamente, que posee un grupo carboxilo en cualquier posición. Los ejemplos incluyen C₆H₅CH₂C(O)⁻, CH₃C(O)⁻, etc.

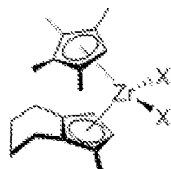
Como se usa en la presente invención, un grupo aralquilo se define como un grupo arilo sustituido.

25 Como se usa en la presente invención, el término "sustituido" significa que el grupo que sigue a ese término posee al menos un resto en lugar de uno o más hidrógenos en cualquier posición, seleccionados los restos de grupos tales como radicales de halógenos (especialmente, Cl, F, Br), grupos hidroxilo, grupos carbonilo, grupos carboxilo, grupos amina, grupos fosfina, grupos alcoxi, grupos fenilo, grupos naftilo, grupos alquilo de C₁ a C₂₀, grupos alquenoileno de C₂ a C₁₀, y combinaciones de los mismos. Ejemplos de alquilos y arilos sustituidos incluyen, pero no se limitan a, radicales acilo, radicales alquilamino, radicales alcoxi, radicales ariloxi, radicales alquiltio, radicales dialquilamino, radicales alcoxycarbonilo, radicales ariloxycarbonilo, radicales carbamoilo, radicales alquil- y dialquil-carbamoilo, radicales aciloxi, radicales acilamino, radicales arilamino y combinaciones de los mismos.

30 En varias realizaciones, R¹ puede ser un grupo alquilo de C₁ a C₂₀, arilo o aralquilo. Por ejemplo, en algunas realizaciones R¹ puede ser un alquilo de C₁ a C₂₀ tal como un alquilo de C₁, entre otras posibilidades.

35 En varias realizaciones R², puede ser un grupo alquilo de C₁ a C₂₀, arilo o aralquilo. Por ejemplo, en algunas realizaciones R² puede ser un alquilo de C₁ a C₂₀ tal como un alquilo de C₃ (por ejemplo, un alquilo de C₃ lineal), entre otras posibilidades.

40 Sin embargo, la descripción no está tan limitada. Más bien, en algunas realizaciones R¹ y R², pueden formar juntos un grupo cíclico y/o un grupo heterocíclico. El grupo cíclico y/o un grupo heterocíclico es un grupo cicloalquilo, por ejemplo, el ciclohexilo incluido en la Fórmula II, entre otras posibilidades. En algunas realizaciones (no mostradas), el grupo cíclico y/o un grupo heterocíclico pueden incluir al menos un grupo sustituyente formado por un grupo alquilo de C₁ a C₂₀, arilo o aralquilo. R¹ y R², pueden estar interconectados entre sí.

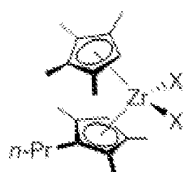


(Fórmula II)

donde cada X es independientemente haluro, grupo alquilo de C₁ a C₂₀, aralquilo o hidrógeno.

45 En varias realizaciones R⁴ puede ser un grupo alquilo de C₁ a C₂₀, arilo o aralquilo o grupo hidrógeno. Por ejemplo, en algunas realizaciones, R⁴ puede ser alquilo de C₁ a C₂₀ tal como un alquilo de C₁, entre otras posibilidades. En algunas realizaciones, R⁴ puede ser un hidrógeno.

En varias realizaciones, R³ puede ser un grupo alquilo de C₁ a C₂₀, arilo o aralquilo. Por ejemplo, en varias realizaciones, R³ puede ser un alquilo de C₁ a C₂₀ tal como alquilo de C₁ como se muestra en la Fórmula III, entre otras posibilidades.



(Fórmula III)

donde cada X es independientemente haluro, grupo alquilo de C₁ a C₂₀, aralquilo o hidrógeno.

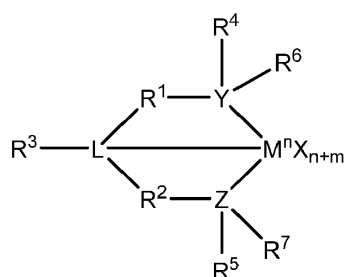
Como se mencionó, en varias realizaciones, cada X puede ser independientemente un haluro, grupo alquilo de C₁ a C₂₀, aralquilo o hidrógeno. Por ejemplo, en algunas realizaciones, cada X puede ser independientemente un alquilo de C₁ a C₂₀ tal como un alquilo de C₁ y/o un alquilo de C₃, entre otras posibilidades.

Compuestos catalizadores de polimerización de olefinas no metaloceno

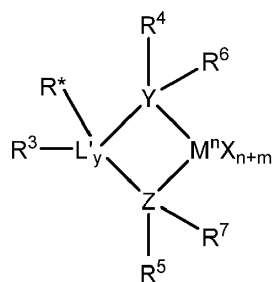
El catalizador de polimerización de olefinas no metaloceno puede ser un compuesto catalizador que contiene metales del Grupo 15. Es decir, el sistema catalizador de polimerización bimodal puede incluir uno o más compuestos catalizadores que contienen metales del Grupo 15. Como se usa en la presente invención, estos se denominan compuestos catalizadores de polimerización de olefinas no metaloceno. 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 al menos a un grupo saliente y también unido al menos a 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 hidrocarbonado de C₁ a C₂₀, un grupo que contiene heteroátomos, silicio, germanio, estaño, plomo, o fósforo, donde el átomo del Grupo 15 o 16 también puede estar unido a nada o a un hidrógeno, un grupo que contiene un átomo del Grupo 14, un halógeno o un grupo que contiene un heteroátomo, y donde cada uno de los dos átomos del Grupo 15 también está unido a un grupo cíclico y opcionalmente puede estar unido a hidrógeno, un halógeno, un heteroátomo o un grupo hidrocarbilo, o un grupo que contiene heteroátomos.

Los compuestos que contienen metal del Grupo 15 se pueden describir más particularmente con las estructuras (IX) o (X):



(IX)



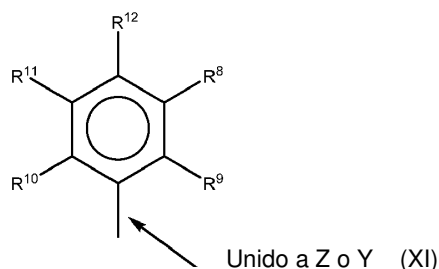
(X)

donde M es un metal de transición del Grupo 3 a 12 o un metal del grupo principal del Grupo 13 o 14, 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 u oxígeno; L' es un elemento del Grupo 15 o 16 o un grupo que contiene elemento 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 hidrocarbonado de C₁ a C₂₀, un grupo que contiene heteroátomos con hasta veinte átomos de carbono, silicio, germanio, estaño, plomo o fósforo. En muchas realizaciones, R¹ y R² son un grupo alquilo de C₂ a C₂₀, arilo o aralquilo, tal como un grupo alquilo de C₂ a C₂₀ lineal, ramificado o cíclico, o un grupo hidrocarbonado de C₂ a C₆. R¹ y R² también pueden estar interconectados entre sí. R³ puede estar ausente o puede ser un grupo hidrocarbonado, un hidrógeno, un halógeno, un grupo que contiene heteroátomos. En muchas realizaciones, R³ está ausente, por ejemplo, si L es un oxígeno o un hidrógeno, o un grupo alquilo lineal, cíclico o ramificado con 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 anillo múltiple, que a menudo tiene hasta 20 átomos de carbono. En muchas realizaciones, R⁴ y R⁵ tienen entre 3 y 10 átomos de carbono, o son un grupo hidrocarbonado de C₁ a C₂₀, un grupo arilo de C₁ a C₂₀ o un grupo aralquilo de C₁ a C₂₀, o un grupo que contiene heteroátomos. R⁴ y R⁵ pueden estar interconectados entre sí. R⁶ y R⁷ están independientemente ausentes, hidrógeno, un grupo alquilo, halógeno, heteroátomo o un grupo hidrocarbilo, tal como un grupo alquilo lineal, cíclico o ramificado con 1 a 20 átomos de carbono. En muchas realizaciones, R⁶ y R⁷ están ausentes. R⁸ puede estar ausente, o puede ser un hidrógeno, un grupo que contiene un átomo del Grupo 14, un halógeno o un grupo que contiene heteroátomos.

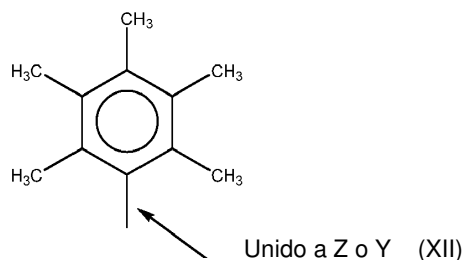
Por "carga formal del ligando YZL o YZL'", se entiende la carga de todo el ligando sin el metal y los grupos salientes X. Por "R¹ y R² también pueden estar interconectados" se entiende que R¹ y R² pueden estar vinculados directamente entre sí o pueden estar vinculados entre sí a través de otros grupos. Por "R⁴ y R⁵ también pueden estar interconectados" se entiende que R⁴ y R⁵ pueden estar vinculados directamente entre sí o pueden estar vinculados entre sí a través de otros grupos.

En una o más realizaciones, R⁴ y R⁵ son independientemente un grupo representado por la siguiente estructura (XI).



cuando 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 anillo múltiple, con a menudo hasta 20 átomos de carbono. En muchas realizaciones, R⁴ y R⁵ tienen entre 3 y 10 átomos de carbono, o son un grupo hidrocarbonado de C₁ a C₂₀, a grupo arilo de C₁ a C₂₀ o un grupo aralquilo de C₁ a C₂₀, o un grupo que contiene heteroátomos. R⁴ y R⁵ pueden estar interconectados entre sí, R⁸ a R¹² son cada uno independientemente hidrógeno, un grupo alquilo de C₁ a C₄₀, un haluro, un heteroátomo, un grupo que contiene heteroátomos que contiene hasta 40 átomos de carbono. En muchas realizaciones, R⁸ a R¹² son un grupo alquilo de C₁ a C₂₀ lineal o ramificado, tal como un grupo metilo, etilo, propilo o butilo. Dos cualesquiera de los grupos R pueden formar un grupo cíclico y/o un grupo heterocíclico. Los grupos cíclicos pueden ser aromáticos. En una realización R⁹, R¹⁰ y R¹² son independientemente un grupo metilo, etilo, propilo o butilo (incluidos todos los isómeros). En otra realización, R⁹, R¹⁰ y R¹² son grupos metilo, y R⁸ y R¹¹ son hidrógeno.

En una o más realizaciones, R⁴ y R⁵ son ambos un grupo representado por la siguiente estructura (XII).



Cuando R⁴ y R⁵ siguen la estructura (XII), M es un metal del Grupo 4, tal como circonio, titanio o hafnio. En muchas realizaciones, M es circonio. Cada uno de L, Y Z puede ser un nitrógeno. Cada uno de R¹ y R² puede ser -CH₂-CH₂-. R³ puede ser hidrógeno y R⁶ y R⁷ pueden estar ausentes.

Formas de catalizador

El sistema catalizador de polimerización bimodal puede incluir un componente catalizador en una suspensión, que puede tener un compuesto catalizador inicial, y un componente catalizador en disolución añadido que se añade a la suspensión. Generalmente, un catalizador de polimerización de olefinas no metalloceno estará soportado en la

suspensión inicial, dependiendo de la solubilidad. Sin embargo, en algunas realizaciones, la suspensión del componente catalizador inicial puede no tener catalizadores pero puede tener un activador o soporte. En este caso, se pueden añadir dos o más catalizadores en disolución a la suspensión para hacer que cada uno esté soportado.

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

10 La suspensión puede incluir uno o más activadores y soportes, y uno más compuestos catalizadores. Por ejemplo, la suspensión puede incluir dos o más activadores (tales como aluminóxano y un aluminóxano 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 se pueden añadir a la suspensión por separado o en combinación. La suspensión, que contiene sílice y aluminóxano, se puede poner en contacto con un compuesto catalizador, dejar que reaccione y, posteriormente, la suspensión se pone en contacto con otro compuesto catalizador, por ejemplo, en un sistema de ajuste.

15 La relación molar de metal en el activador a metal en el compuesto catalizador en la suspensión puede ser de 1.000:1 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 de soporte en partículas inerte conocido en la técnica, que incluye, pero no se limita a, sílice, sílice de pirólisis, alúmina, arcilla, talco u otros materiales de soporte tales como los descritos anteriormente. En una realización, la suspensión contiene sílice y un activador, tal como metil aluminóxano ("MAO"), metil aluminóxano modificado ("MMAO"), como se describe más adelante.

20 Se pueden usar uno o más diluyentes o portadores para facilitar la combinación de dos o más componentes cualesquiera del sistema catalizador en la suspensión o en la disolución de catalizador de ajuste. Por ejemplo, el compuesto catalizador de sitio único y el activador se pueden combinar juntos en presencia de tolueno u otro hidrocarburo o mezcla hidrocarbonada no reactiva para proporcionar la mezcla de catalizador. Además del 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, se puede añadir luego a la mezcla de catalizador o se puede añadir la mezcla de catalizador/activador al soporte.

25 El catalizador no se limita a una disposición en suspensión, ya que se puede preparar un sistema de catalizador mixto sobre un soporte y secarlo. El sistema de catalizador seco se puede luego alimentar al reactor a través de un sistema de alimentación seca.

Soporte

35 Como se usa en la presente invención, los términos "soporte" y "portador" se usan indistintamente y se refieren a cualquier material soporte, incluido un material soporte poroso, tal como talco, óxidos inorgánicos y cloruros inorgánicos. El uno o más compuestos catalizadores de sitio único de la suspensión se pueden soportar en el mismo soporte o en soportes separados junto con el activador, o el activador se puede usar en una forma no soportada, o se puede depositar sobre un soporte diferente al de los compuestos catalizadores de sitio único, o cualquier combinación de los mismos. Esto se puede lograr mediante cualquier técnica comúnmente usada en la técnica. Existen varios otros métodos en la técnica para soportar un compuesto catalizador de sitio único. Los compuestos catalizadores de sitio único de la suspensión se pueden secar por pulverización. El soporte usado con el compuesto catalizador de sitio único se puede funcionalizar, o se selecciona al menos un sustituyente o grupo saliente. El material soporte puede ser cualquiera de los materiales soporte convencionales.

40 Preferiblemente, el material soportado es un material soporte poroso, por ejemplo, talco, un óxido inorgánico o un cloruro inorgánico. Otros materiales soporte incluyen materiales soporte resinosos (por ejemplo, poliestireno), soportes orgánicos funcionalizados o reticulados, tales como poliolefinas de poliestireno divinil benceno o compuestos poliméricos, zeolitas, arcillas o cualquier otro material de soporte orgánico o inorgánico y similares, o mezclas de los mismos.

45 Materiales soporte preferidos son los óxidos inorgánicos que incluyen óxidos metálicos del Grupo 2, 3, 4, 5, 13 o 14. Soportes preferidos incluyen sílice, sílice de pirólisis, alúmina (Documento de Patente de Número WO 99/60033), sílice-alúmina y mezclas de los mismos. Otros soportes útiles incluyen magnesia, titanía, circonía, cloruro de magnesio (Documento de Patente de los EE.UU. de Número 5.965.477), montmorillonita (Documento de Patente Europea de Número EP-BI 0 5 11 665), filosilicato, zeolitas, talco, arcillas (Documento de Patente de los EE.UU. de Número 6.034.187) y similares. Además, se pueden usar combinaciones de estos materiales soporte, por ejemplo, sílice-cromo, sílice-alúmina, sílice-titanía y similares. Materiales soporte adicionales pueden incluir los polímeros acrílicos porosos descritos en Documento de Patente Europea de Número EP 0 767 184 BI.

55 Otros materiales soporte incluyen nanomateriales compuestos como se describe en el PCT WO 99/47598, aerogeles como se describen en el Documento de Patente de Número WO 99/48605, esferulitas como se describe en el Documento de Patente de los EE.UU. de Número 5.972.510 y perlas poliméricas como se describe en el Documento de Patente de Número WO 99/5031 1. Un ejemplo de un soporte adecuado es la sílice de pirólisis disponible con el

nombre comercial Cabosil™ TS-610, u otros soportes de la serie TS o TG, disponibles de Cabot Corporation. La sílice de pirólisis es típicamente una sílice con partículas de 7 a 30 nanómetros de tamaño que ha sido tratada con dimetilsililcloruro de manera que la mayoría de los grupos hidroxilo de la superficie están protegidos.

5 Se prefiere típicamente que el material soporte, preferiblemente un óxido inorgánico, tenga un área superficial en el intervalo de desde aproximadamente 10 a aproximadamente 700 m/g, un volumen de poros en el intervalo de desde aproximadamente 0,1 a aproximadamente 4,0 cc/g y tamaño promedio de partícula en el intervalo de desde aproximadamente 5 a aproximadamente 500 µm. Más preferiblemente, el área superficial del material soporte está en el intervalo de desde aproximadamente 50 a aproximadamente 500 m/g, un volumen de poro de desde aproximadamente 0,5 a aproximadamente 3,5 cc/g y un tamaño promedio de partícula de desde aproximadamente 10 a aproximadamente 200 µm. Lo más preferiblemente, el área superficial del material soporte está en el intervalo de desde aproximadamente 100 a aproximadamente 400 m/g, el volumen de poro de aproximadamente 0,8 a aproximadamente 3,0 cc/g y un tamaño promedio de partícula es de aproximadamente 5 a aproximadamente 100 µm. El tamaño promedio de poro del portador tiene típicamente un tamaño de poro en el intervalo de desde 10 a 1.000 Å, preferiblemente de 50 a aproximadamente 500 Å, y lo más preferiblemente de 75 a aproximadamente 350 Å.

15 Los materiales soporte se pueden tratar químicamente, por ejemplo con un compuesto de fluoruro como se describe en el Documento de Patente de Número WO 00/12565. Otros activadores soportados se describen, por ejemplo, en el Documento de Patente de Número WO 00/13792 que se refiere a un complejo ácido sólido que contiene boro soportado.

20 En un método para formar un componente de composición de catalizador soportado, la cantidad de líquido en la que está presente el activador está en una cantidad que es menos de cuatro veces el volumen de los poros del material soporte, más preferiblemente menos de tres veces, incluso más preferiblemente menos de dos veces; siendo los intervalos preferidos comprendidos entre 1,1 y 3,5 veces y lo más preferiblemente entre 1,2 y 3 veces. En una realización alternativa, la cantidad de líquido en la que está presente el activador es de una a menos de una vez el volumen de los poros del material soporte usado para formar el activador soportado. Los procedimientos para medir el volumen total de los poros de un soporte poroso son bien conocidos en la técnica.

25 Activador

Como se usa en la presente invención, el término "activador" se puede referir a cualquier compuesto o combinación de compuestos, soportado o no soportado, 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 catalizadores de sitio único descritos en la presente invención) del centro metálico del compuesto/componente catalizador de sitio único. El activador también se puede denominar "cocatalizador".

30 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 cocatalizadores de tipo convencional. Además del metilaluminóxano ("MAO") y el metilaluminóxano modificado ("MMAO") mencionados anteriormente, activadores ilustrativos pueden incluir, entre otros, aluminóxano o aluminóxano modificado y/o compuestos ionizantes, neutros o iónicos, tales como (tetraquis(pentafluorofenil)boro de tri(n-butil)amonio), un precursor metaloide de tris(perfluorofenil)boro, un precursor metaloide de tris(perfluoronafil)boro, o cualquier combinación de los mismos.

40 Los aluminóxanos se pueden describir como compuestos oligoméricos de aluminio con subunidades -Al(R)-O-, donde R es un grupo alquilo. Ejemplos de aluminóxanos incluyen, pero no se limitan a MAO, MMAO, etilaluminóxano, isobutilaluminóxano, o una combinación de los mismos. Los aluminóxanos se pueden producir mediante la hidrólisis del respectivo compuesto de trialquilaluminio. El MMAO se puede producir mediante la hidrólisis del trimetilaluminio y un trialquilaluminio superior, tal como triisobutilaluminio. Los MMAO son generalmente más solubles en disolventes alifáticos y más estables durante el almacenamiento. Existe una variedad de métodos para preparar aluminóxano y aluminóxanos modificados.

45 Como se indicó anteriormente, se pueden usar uno o más compuestos de organo-aluminio tales como uno o más compuestos de alquilaluminio junto con los aluminóxanos. Por ejemplo, las especies de alquilaluminio que se pueden usar son etóxido de dietilaluminio, cloruro de dietilaluminio y/o hidruro de diisobutilaluminio. Ejemplos de compuestos de trialquilaluminio incluyen, pero no se limitan a, trimetilaluminio, trietilaluminio ("TEAL"), triisobutilaluminio ("TiBAI"), tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio, tripropilaluminio, tributilaluminio y similares.

50 Disolución del componente catalizador

55 La disolución del componente catalizador puede incluir solo un compuesto catalizador, tal como un circonoceno, o puede incluir un activador además del compuesto catalizador. La disolución del catalizador usada en el proceso de ajuste se puede preparar disolviendo el compuesto catalizador y los activadores opcionales en un disolvente líquido. El disolvente líquido puede ser un alcano, 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 disolución empleada debe ser líquida en las condiciones de la alimentación al reactor de polimerización y relativamente inerte. En una realización, el líquido usado en la disolución del compuesto catalizador es diferente del diluyente usado en la suspensión del componente catalizador. En otra realización, el líquido usado en la

disolución del compuesto catalizador es el mismo que el diluyente usado en la disolución del componente catalizador.

5 Si la disolución de catalizador incluye tanto el activador como el compuesto catalizador, la relación del metal en el activador al metal en el compuesto catalizador en la disolución puede ser de 1.000:1 a 0,5:1, de 300:1 a 1:1 o de 150:1 a 1:1. En varias realizaciones, el activador y el compuesto catalizador están presentes en la disolución hasta aproximadamente el 90 % en peso, hasta aproximadamente el 50 % en peso, hasta aproximadamente el 20 % en peso, hasta aproximadamente el 10 % en peso, hasta aproximadamente el 5 % en peso, a menos del 1 % en peso, o entre 100 ppm y el 1 % en peso, basado en el peso del disolvente y el activador o compuesto catalizador.

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

15 En el proceso de polimerización, que se describe a continuación, cualquiera de las disoluciones que contienen el componente catalizador descritas anteriormente se puede combinar con cualesquiera suspensión/suspensiones que contenga el componente catalizador descrito anteriormente. Además, se puede usar más de una disolución de componente catalizador.

Aditivo de continuidad/Agente de control de carga estática

20 En los procesos de producción de polietileno en fase gaseosa, puede ser deseable usar uno o más agentes de control de carga estática para ayudar a regular los niveles de carga estática en el reactor. Como se usa en la presente invención, un agente de control de la carga estática es una composición química que, cuando se introduce en un reactor de lecho fluidizado, puede influir o impulsar la carga estática (negativa, positiva o cero) en el lecho fluidizado. El agente de control de la carga estática específico usado puede depender de la naturaleza de la carga estática, y la elección del agente de control de la carga estática puede variar dependiendo del polímero que se produzca y de los compuestos catalizadores de sitio único que se usen.

25 Se pueden emplear agentes de control tales como estearato de aluminio. El agente de control de carga estática usado se puede seleccionar por su capacidad para recibir la carga estática en el lecho fluidizado sin afectar negativamente a la productividad. Otros agentes de control de la carga estática adecuados también pueden incluir diestearato de aluminio, aminas etoxiladas y composiciones antiestáticas tales como los proporcionados por 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.

30 Los agentes de control antes mencionados y otros agentes de control se pueden emplear solos o en combinación como un agente de control. Por ejemplo, la sal metálica de carboxilato se puede combinar con un agente de control que contiene amina (por ejemplo, una sal metálica de carboxilato con cualquier miembro de la familia que pertenezca a la familia de productos KEMAMINE® (disponible de Crompton Corporation) o producto ATMER® (disponible de ICI Americas Inc.)).

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

40 $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH})_n-$, en donde n puede ser de aproximadamente 10 a aproximadamente 10.000. Las polietileniminas pueden ser lineales, ramificadas o hiperramificadas (por ejemplo, formando estructuras poliméricas dendríticas o arborescentes). Pueden ser un homopolímero o un copolímero de etilenimina o mezclas de los mismos (denominadas polietilenimina(s) en lo sucesivo). Aunque los polímeros lineales representados por la fórmula química $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH})-$ se pueden usar como polietilenimina, también se pueden usar materiales con ramificaciones primarias, secundarias y terciarias. La polietilenimina comercial puede ser un compuesto con ramificaciones del polímero de etilenimina.

45 Polietileniminas adecuadas están disponibles comercialmente de BASF Corporation con el nombre comercial de Lupasol. Estos compuestos se pueden preparar como un amplio intervalo de pesos moleculares y actividades del producto. Ejemplos de polietileniminas comerciales vendidas por BASF adecuadas para su uso en la presente invención incluyen, pero no se limitan a, Lupasol FG y Lupasol WF.

50 Otro aditivo de continuidad útil puede incluir una mezcla de diestearato de aluminio y un compuesto de tipo amina etoxilada, por ejemplo, IRGASTAT AS-990, disponible de Huntsman (anteriormente Ciba Specialty Chemicals). La mezcla de diestearato de aluminio y compuesto de tipo amina etoxilada se puede suspender en aceite mineral, por ejemplo, Hydrobrite 380. Por ejemplo, la mezcla de diestearato de aluminio y un compuesto de tipo amina etoxilada se puede suspender en aceite mineral para tener una concentración de suspensión total que varía de aproximadamente el 5 % 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. Son aplicables otros agentes de control de la carga estática y aditivos.

55 El(los) aditivo(s) de continuidad o el(los) agente(s) de control de la carga estática se pueden añadir 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

reciclado. En algunas realizaciones, el aditivo de continuidad se puede añadir en una cantidad que varía de 2 a 100 ppm, o en una cantidad que varía de 4 a 50 ppm.

Reactor de polimerización en fase gaseosa

5 La Figura 2 es un esquema de un sistema de reactor en fase gaseosa, que muestra la adición de un sistema catalizador de polimerización bimodal que incluye un catalizador de polimerización de olefinas no metaloceno y un catalizador de circonoceno. La suspensión del componente catalizador (por ejemplo, la suspensión del Ejemplo 1 y/o del Ejemplo 2) tal como las de 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 se puede colocar en un depósito o tanque de catalizador (tanque de catalizador) 202. En una realización, el tanque de catalizador 202 es un tanque de retención agitado diseñado para mantener la concentración de sólidos homogénea. Una disolución del componente catalizador, preparada mezclando un disolvente y al menos un compuesto catalizador (por ejemplo, catalizador de polimerización de olefinas no metaloceno y/o catalizador de circonoceno) y/o un activador, se coloca en otro depósito, que se puede denominar depósito de ajuste 204. A continuación, la suspensión del componente catalizador se puede combinar en línea con la disolución del componente catalizador para formar una composición catalizadora final. De forma similar, se pueden añadir en línea activadores o compuestos catalizadores adicionales. Por ejemplo, se puede introducir una segunda suspensión de catalizador que incluye un catalizador diferente desde un segundo depósito de catalizador. Las dos suspensiones de catalizador se pueden usar como el sistema catalizador con o sin la adición de un catalizador en disolución desde el recipiente de ajuste.

20 La suspensión y la disolución del componente catalizador se pueden mezclar en línea. Por ejemplo, la disolución y la suspensión se pueden mezclar usando un mezclador estático 208 o un depósito de agitación (no mostrado). La mezcla de la suspensión del componente catalizador y la disolución del componente catalizador debe ser lo suficientemente larga para permitir que el compuesto catalizador en la disolución del componente catalizador se disperse en la suspensión del 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 sobre el activador soportado que forma la composición catalizadora. El período de tiempo que entran en contacto la suspensión y la disolución es típicamente de hasta aproximadamente 220 minutos, tal como de aproximadamente 1 a aproximadamente 60 minutos, de aproximadamente 5 a aproximadamente 40 minutos, o de aproximadamente 10 a aproximadamente 30 minutos.

30 En una realización, se añaden un alquilo de aluminio, un alquilo de aluminio etoxilado, un aluminóxano, un agente antiestático o un activador de borato, tal como un alquilaluminio de C₁ a C₁₅ (por ejemplo triisobutilaluminio, trimetilaluminio o similares), un alquilaluminio etoxilado de C₁ a C₁₅ o metilaluminóxano, etilaluminóxano, isobutilaluminóxano, aluminóxano modificado o similares a la mezcla de la suspensión y la disolución en línea. Los alquilos, agentes antiestáticos, activadores de borato y/o aluminóxanos se pueden añadir desde un depósito de alquilo 210 directamente a la combinación de la disolución y la suspensión, o se pueden añadir mediante una corriente de portador de alcano adicional (tal como isopentano, hexano, heptano y/u octano), por ejemplo, desde un depósito de hidrocarburos 212. Los alquilos, agentes antiestáticos, activadores de borato y/o aluminóxanos adicionales pueden estar presentes hasta aproximadamente 500 ppm, de aproximadamente 1 a aproximadamente 300 ppm, de aproximadamente 10 a aproximadamente 300 ppm, o de aproximadamente 10 a aproximadamente 100 ppm. Las corrientes de portador que se pueden usar incluyen isopentano y/o hexano, entre otros. El portador se puede añadir a la mezcla de la suspensión y la disolución, típicamente a una velocidad de aproximadamente 0,22 a aproximadamente 27 kg/h (de 0,5 a 60 lb/h). Asimismo, se puede añadir en línea un gas portador 214, tal como nitrógeno, argón, etano, propano y similares, a la mezcla de la suspensión y la disolución. Normalmente, el gas portador se puede añadir a una velocidad de aproximadamente 0,4 a aproximadamente 45 kg/h (1 a 100 lb/h), o de aproximadamente 5 a aproximadamente 23 kg/h (1 a 50 lb/h), o de aproximadamente 0,4 a aproximadamente 11 kg/h (1 a 25 lb/h).

45 En otra realización, se introduce una corriente de portador líquido en la combinación de la disolución y la suspensión que se mueve en dirección descendente. La mezcla de la disolución, la suspensión y la corriente de portador líquido puede pasar a través de un mezclador o de un tramo de tubo para se mezcla antes de entrar en contacto con una corriente de portador gaseoso.

50 De forma similar, se puede añadir en línea un comonomero 216, tal como hexeno, otra alfa-olefina o diolefina a la mezcla de la suspensión y la disolución. A continuación, la mezcla de suspensión/disolución se pasa a través de un tubo de inyección 220 a un reactor 222. En algunas realizaciones, el tubo de inyección puede transformar a un aerosol la mezcla de suspensión/disolución. Se puede usar cualquier número de tamaños y configuraciones de tubos adecuadas para formar el aerosol y/o inyectar la mezcla de suspensión/disolución.

55 En una realización, una corriente de gas 226, tal como gas de ciclo, o gas de reciclado 224, monómero, nitrógeno u otros materiales, se introduce en un tubo de soporte 228 que rodea el tubo de inyección 220. Para ayudar a la formación adecuada de las partículas en el reactor 222, se puede añadir un agente nucleante, tal como sílice de pirólisis, directamente al reactor 222.

Cuando se usa un catalizador de metaloceno u otro catalizador similar en el reactor de fase gaseosa, se puede añadir oxígeno o fluorobenceno al reactor 222 directamente o a la corriente de gas 226 para controlar la velocidad de

polimerización. Así, cuando el catalizador de circonoceno de Fórmula I (que es sensible al oxígeno o al fluorobenceno) se usa en combinación con otro catalizador (que no es sensible al oxígeno) en un reactor en fase gaseosa, se puede usar oxígeno para modificar la velocidad de polimerización del circonoceno relativa a la velocidad de polimerización del otro catalizador. La adición de agua o de dióxido de carbono a los reactores de polimerización en fase gaseosa, por ejemplo, puede ser aplicable para propósitos similares. En una realización, la temperatura de contacto de la suspensión y la disolución está en el intervalo de 0°C a aproximadamente 80°C, de aproximadamente 0°C a aproximadamente 60°C, de aproximadamente 10°C a aproximadamente 50°C y de aproximadamente 20°C a aproximadamente 40°C.

El ejemplo anterior no es limitante, ya que se pueden incluir disoluciones y suspensiones adicionales. Por ejemplo, una suspensión se puede combinar con dos o más disoluciones con los mismos o diferentes compuestos catalizadores y activadores. Asimismo, la disolución se puede combinar con dos o más suspensiones cada una con los mismos o diferentes soportes, y con 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, donde cada una de las suspensiones comprende los mismos o diferentes soportes y puede comprender los mismos o diferentes compuestos catalizadores y/o activadores y las disoluciones comprenden los mismos o diferentes compuestos catalizadores y/o activadores. Por ejemplo, la suspensión puede contener un activador soportado y dos compuestos catalizadores diferentes, y dos disoluciones, que contienen cada una uno de los catalizadores en la suspensión, se combinan independientemente, en línea, con la suspensión.

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

Como se describe en las realizaciones en la presente invención, la selección apropiada de los catalizadores y las relaciones se puede usar para ajustar la MWD, la distribución de la ramificación de cadena corta (SCBD, por sus siglas en inglés) y la distribución de la ramificación de cadena larga (LCBD, por sus siglas en inglés) del polímero, por ejemplo, para proporcionar un polímero con una distribución de composición ortogonal amplia (BOCD, por sus siglas en inglés). La MWD, la SCBD y la LCBD se controlarían mediante la combinación de catalizadores con el peso molecular promedio en peso (Mw) apropiado, con la incorporación de comonomero y con la formación de la ramificación de cadena larga (LCB) en las condiciones de polimerización. Por ejemplo, en diversas realizaciones, el peso molecular promedio en peso del componente de polietileno de bajo peso molecular puede ser de 5.000 a 35.000 y/o el peso molecular promedio en peso del componente de polietileno de alto peso molecular es de 400.000 a 700.000. Sin embargo, son posibles otros valores dependiendo de la aplicación prevista, etc.

El empleo de múltiples precatalizadores que están co-soportados en un solo soporte mezclado con un activador, tal como un metilaluminoxano de sílice (SMAO, por sus siglas en inglés), puede proporcionar una ventaja de costos al producir el producto en un reactor en lugar de en múltiples reactores. Además, el uso de un solo soporte también facilita la mezcla íntima de los polímeros y ofrece una operabilidad mejorada en relación con la preparación de una mezcla de polímeros de diferente Mw y densidad independientemente de múltiples catalizadores en un solo reactor. Como se usa en la presente invención, un precatalizador es un compuesto catalizador antes de la exposición al activador.

La densidad de un copolímero de polietileno proporciona una indicación de la incorporación del comonomero en un polímero, donde densidades más bajas indican una incorporación más alta. La diferencia en las densidades del componente de bajo peso molecular (LMW, por sus siglas en inglés) y del componente de alto peso molecular (HMW, por sus siglas en inglés) puede ser mayor de aproximadamente 0,02, o mayor de aproximadamente 0,04, teniendo el componente HMW una densidad más baja que la del componente LMW. Estos factores se pueden ajustar controlando la distribución de peso molecular (MWD) y la SCBD, que, a su vez, se pueden ajustar cambiando la cantidad relativa de los dos precatalizadores en el soporte. Esto se puede ajustar durante la formación de los precatalizadores, por ejemplo, soportando dos catalizadores en un solo soporte. En algunas realizaciones, las cantidades relativas de los precatalizadores se pueden ajustar añadiendo uno de los componentes a una mezcla de catalizadores tal como un sistema catalizador de polimerización bimodal en su ruta al reactor en un proceso denominado de "ajuste". La retroalimentación de los datos de las propiedades del polímero se puede usar para controlar la cantidad de adición del catalizador. Se sabe que los metalocenos (MCN, por sus siglas en inglés) tales como los circonocenos se ajustan bien con otros catalizadores.

Las propiedades del polímero producto se pueden controlar ajustando el tiempo, la temperatura, las concentraciones y la secuencia de la mezcla de la disolución, de la suspensión y de cualquier material añadido opcional (agentes nucleantes, compuestos catalizadores, activadores, etc.) descritos anteriormente. La MWD, el índice de fluidez, la cantidad relativa de polímero producido por cada catalizador y otras propiedades del polímero producido también se pueden cambiar manipulando los parámetros del proceso. Se puede ajustar cualquier número de parámetros del proceso, incluida la manipulación de la concentración del 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 se pueden ajustar incluyen el cambio de la relación relativa del catalizador en el proceso de polimerización (y, opcionalmente, el ajuste de sus velocidades de alimentación individuales para mantener una velocidad de producción de polímero constante o estacionaria). Las concentraciones de reactivos en el reactor 222 se pueden ajustar cambiando la cantidad de líquido o de gas que se extrae o purga del proceso, el cambio de la cantidad y/o de la composición de un líquido recuperado y/o gas recuperado devuelto al proceso de polimerización, donde el líquido recuperado o el gas recuperado se puede recuperar del polímero

descargado del proceso de polimerización. Otros parámetros de concentración que se pueden ajustar incluyen el cambio de la temperatura de polimerización, el cambio de la presión parcial del etileno en el proceso de polimerización, el cambio de la relación de etileno a comonomero en el proceso de polimerización, el cambio de la relación de activador a metal de transición en la secuencia de activación. Se pueden ajustar los parámetros dependientes del tiempo, tales como el cambio de las velocidades de alimentación relativas de la suspensión o de la disolución, el cambio del tiempo de mezcla, de la temperatura y/o del grado de mezcla de la suspensión y la disolución en línea, la adición de diferentes tipos de compuestos activadores al proceso de polimerización, y la adición de oxígeno o fluorobenceno u otro veneno de catalizador al proceso de polimerización. Se puede usar cualesquiera combinaciones de estos ajustes para controlar las propiedades del producto polimérico final.

En una realización, la MWD del producto polimérico se mide a intervalos regulares y uno de los parámetros de proceso anteriores, tal como la temperatura, la velocidad de alimentación del compuesto catalizador, las relaciones 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 MWD se puede medir mediante cromatografía de exclusión por tamaño (SEC, por sus siglas en inglés), por ejemplo, cromatografía de permeación en gel (GPC, por sus siglas en inglés), entre otras técnicas.

En una realización, una propiedad del producto polimérico se mide en línea y, en respuesta, se altera la relación de los catalizadores que se están combinando. En una realización, la relación molar del compuesto catalizador en la suspensión del componente catalizador al compuesto catalizador en la disolución del componente catalizador, después de que la suspensión y la disolución se hayan mezclado para formar la composición catalizadora final, es de 500:1 a 1: 500, o de 100:1 a 1:100, o de 50:1 a 1:50, o de 40:1 a 1:10. En otra realización, la relación molar de un compuesto catalizador de polimerización de olefinas no metaloceno en la suspensión a un compuesto catalizador de circonoceno en la disolución, después de que la suspensión y la disolución se hayan mezclado para formar la composición catalizadora, es 500:1, 100:1, 50:1, 10:1 o 5:1. La propiedad del producto medida puede incluir la viscosidad de cizallamiento dinámico, el índice de flujo, el índice de fluidez, la densidad, la MWD, el contenido de comonomero y combinaciones de los mismos, entre otras posibilidades. En otra realización, cuando se altera la relación de los compuestos catalizadores, se altera la velocidad de introducción de la composición catalizadora al reactor, u otros parámetros del proceso, para mantener una velocidad de producción deseada.

Proceso de polimerización

El sistema catalizador de polimerización bimodal se puede usar 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, en disolución, en suspensión y/o en fase gaseosa. En realizaciones que usan otras técnicas además de la polimerización en fase gaseosa, se pueden usar modificaciones a un sistema de adición de catalizador que son similares a las discutidas con respecto a la Figura 2. Por ejemplo, se puede usar un sistema de ajuste para alimentar catalizador a un reactor de suspensión de bucle para la producción de copolímero de polietileno.

Los términos "polietileno" y "copolímero de polietileno" se refieren a un polímero con al menos el 50 % en peso de unidades derivadas de etileno. En varias 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, o al menos el 95 % en peso de unidades derivadas de etileno. Los polímeros de polietileno descritos en la presente invención son generalmente copolímeros, pero también pueden incluir terpolímeros, con una o más de otras unidades monoméricas. Como se describe en la presente invención, un polietileno puede incluir, por ejemplo, al menos una o más de otras olefinas o comonomeros. 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. 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.

Haciendo referencia nuevamente a la Figura 2, el reactor de lecho fluidizado 222 puede incluir una zona de reacción 232 y una zona de reducción de la velocidad 234. La zona de reacción 232 puede incluir un lecho 236 que incluye partículas de polímero en crecimiento, partículas de polímero formadas y una cantidad menor de partículas de catalizador fluidizado por el flujo continuo del monómero gaseoso y del diluyente para eliminar el calor de polimerización a través de la zona de reacción. Opcionalmente, algunos de los gases recirculados 224 se pueden enfriar y comprimir para formar líquidos que aumenten la capacidad de eliminación del calor de la corriente de gas circulante cuando se realimentan a la zona de reacción. Mediante experimentación se puede determinar fácilmente una velocidad adecuada de flujo de gas. La aportación de monómero gaseoso a corriente de gas circulante puede ser a una velocidad igual a la velocidad a la que el producto polimérico particulado y el monómero asociado con el mismo se extraen del reactor y la composición del gas que pasa a través del reactor se puede ajustar para mantener una composición gaseosa esencialmente en estado estacionario dentro de la zona de reacción. El gas que sale de la zona de reacción 232 puede pasar a la zona de reducción de la velocidad 234 donde se eliminan las partículas arrastradas, por ejemplo, reduciendo la velocidad y volviendo a la zona de reacción 232. Si se desea, las partículas más finas y el polvo arrastrado se pueden eliminar en un sistema de separación tal como un ciclón y/o un filtro de finos. El gas 224 se puede hacer pasar a través de un intercambiador de calor 240 donde se puede eliminar al menos una parte del calor de polimerización. A continuación, el gas se puede comprimir en un compresor 242 y devolver a la zona de

reacción 232. Son aplicables detalles adicionales y medios del reactor para hacer funcionar al reactor 222.

La temperatura del reactor del proceso de lecho fluido puede ser mayor de aproximadamente 30°C, de aproximadamente 40°C, de aproximadamente 50°C, de aproximadamente 90°C, de aproximadamente 100°C, de aproximadamente 110°C, de aproximadamente 120°C, de aproximadamente 150°C o superior. En general, la temperatura del reactor se hace funcionar a la temperatura más alta factible teniendo en cuenta la temperatura de sinterización del producto polimérico dentro del reactor. Así, el límite superior de la temperatura en una realización es la temperatura de fusión del copolímero de polietileno producido en el reactor. Sin embargo, temperaturas más altas pueden dar como resultado MWD más estrechas, que se pueden mejorar mediante la adición de otros cocatalizadores, como se describe en la presente invención.

Para controlar las propiedades finales de la poliolefina, se puede usar hidrógeno gas en la polimerización de olefinas, tal como se describe en el "Polypropylene Handbook", en las páginas 76-78 (Hanser Publishers, 1.996). Usando ciertos sistemas de catalizador, concentraciones crecientes (presiones parciales) de hidrógeno pueden aumentar el índice de flujo (FI) o el índice de fluidez (MI) del copolímero de polietileno generado. Así, el índice de flujo se puede ver influido por la concentración de hidrógeno. La cantidad de hidrógeno en la polimerización se puede expresar como una relación molar con respecto al monómero polimerizable total, por ejemplo, etileno, o a 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 del polímero de poliolefina final. Por ejemplo, la relación molar de hidrógeno a monómero total (H₂: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 a monómero total (H₂:monómero) puede ser menor de aproximadamente 10, menor de aproximadamente 5, menor de aproximadamente 3 y menor de aproximadamente 0,10. Un intervalo deseable para la relación molar de hidrógeno a monómero puede incluir cualquier combinación de cualquier límite superior de relación molar con cualquier límite inferior de relación molar descrito en la presente invención. Expresado de otra manera, la cantidad de hidrógeno en el reactor en cualquier momento puede variar hasta aproximadamente 5.000 ppm, hasta aproximadamente 4.000 ppm en otra realización, hasta aproximadamente 3.000 ppm, o entre aproximadamente 50 ppm y 5.000 ppm, o entre aproximadamente 50 ppm y 2.000 ppm en otra realización. La cantidad de hidrógeno en el reactor puede variar desde un mínimo de aproximadamente 1 ppm, de aproximadamente 50 ppm o de aproximadamente 100 ppm hasta un máximo de aproximadamente 400 ppm, de aproximadamente 800 ppm, de aproximadamente 1.000 ppm, de aproximadamente 1.500 ppm, o de aproximadamente 2.000 ppm, basado en el peso. Además, la relación de hidrógeno a monómero total (H₂:monómero) puede ser de aproximadamente 0,0001:1 a aproximadamente 2:1, de aproximadamente 0,005:1 a aproximadamente 1,5:1, o de aproximadamente 0,0001:1 a aproximadamente 1:1. Las presiones de uno o más reactores en un proceso de fase gaseosa (ya sea de una sola etapa o en dos o más etapas) pueden variar de 690 kPa (100 psig) a 3.448 kPa (500 psig), en el intervalo de 1.379 kPa (200 psig) a 2.759 kPa (400 psig), o en el intervalo de 1.724 kPa (250 psig) a 2.414 kPa (350 psig).

El reactor en fase gaseosa puede producir de aproximadamente 10 kg de polímero por hora (25 lb/h) a aproximadamente 90.900 kg/h (200.000 lb/h), o más, y más de aproximadamente 455 kg/h (1.000 lb/h), más de aproximadamente 4.540 kg/h (10.000 lb/h), más de aproximadamente 11.300 kg/h (25.000 lb/h), más de aproximadamente 15.900 kg/h (35.000 lb/h) y más de aproximadamente 22.700 kg/h (50.000 lb/h), 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 un proceso de polimerización en suspensión en las realizaciones. Un proceso de polimerización en suspensión generalmente usa presiones en el intervalo de desde aproximadamente 101 kPa (1 atmósfera) a aproximadamente 5.070 kPa (50 atmósferas) o más, y temperaturas en el intervalo de desde aproximadamente 0°C a aproximadamente 120°C, y más particularmente de aproximadamente 30°C a aproximadamente 100°C. En una polimerización en suspensión, se puede formar una suspensión de polímero sólido en partículas en un medio diluyente de polimerización líquido al que se pueden añadir etileno, comonómeros e hidrógeno junto con el catalizador. La suspensión que incluye el diluyente se puede eliminar de forma 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 debe ser líquido en las condiciones de polimerización y relativamente inerte. Cuando se usa un medio de propano, el proceso se debe realizar por encima de la temperatura y presión críticas del diluyente de reacción. En una realización, se puede emplear un medio de hexano, isopentano o isobutano. La suspensión puede circular en un sistema de bucle continuo.

Se pueden usar varias pruebas para comparar resinas de diferentes fuentes, sistemas de catalizadores y fabricantes. Tales pruebas pueden incluir índice de fluidez, índice de fluidez de alta carga, relación de índices de fluidez, densidad, hinchamiento de matrices, resistencia al agrietamiento por estrés ambiental y muchas otras. Los resultados de las pruebas realizadas en las resinas preparadas en las realizaciones descritas en la presente invención se presentan en la sección de los Ejemplos.

Como se usa en la presente invención, Mn es el peso molecular promedio en número, Mw es el peso molecular promedio en peso y Mz es el peso molecular promedio z, % en peso es el porcentaje en peso y % en moles es el porcentaje en moles.

Mw, Mn, Mz y Mw/Mn se determinan usando una cromatografía de permeación en gel de alta temperatura (Polymer Laboratories), equipada con un detector de índice de refracción diferencial (DRI, por sus siglas en inglés). Se usan tres columnas PLgel Mixed-B de 10 µm de Polymer Laboratories. El caudal nominal es de 1,0 ml/min y el volumen de inyección nominal es de 300 µl. Las diversas líneas de transferencia, las columnas y el refractómetro diferencial (el detector DRI) están contenidos en un horno mantenido a 160°C. El disolvente para el experimento se prepara disolviendo 6 gramos de hidroxitolueno butilado como antioxidante en 4 litros de 1,2,4-triclorobenceno (TCB) de grado reactivo de Aldrich. Luego, la mezcla de TCB se filtra a través de un filtro de teflón de 0,1 µm. Luego, el TCB se desgasifica con un desgasificador en línea antes de entrar en el instrumento de GPC. Las disoluciones de polímero se preparan colocando polímero seco en viales de vidrio, añadiendo la cantidad deseada de TCB, y luego calentando la mezcla a 160°C con agitación continua durante aproximadamente 2 horas. Todas las cantidades se miden gravimétricamente. La concentración de inyección es de 0,5 a 2,0 mg/ml, usándose las concentraciones más bajas para las muestras de mayor peso molecular. Antes de analizar cada muestra, se purga el detector DRI. Luego, se aumenta el caudal en el aparato a 1,0 ml/minuto y se deja que el DRI se estabilice durante 8 horas antes de inyectar la primera muestra. El peso molecular se determina combinando la relación de calibración universal con la calibración de la columna que se realiza con una serie de patrones de poliestireno (PS) monodispersos. El MW se calcula en cada volumen de elución con la siguiente ecuación:

$$\log M_X = \frac{\log(K_X / K_{PS})}{a_X + 1} + \frac{a_{PS} + 1}{a_X + 1} \log M_{PS}$$

donde las variables con subíndice "X" representan la muestra de prueba, mientras que aquellas con subíndice "PS" representan PS. En este método, $a_{PS} = 0,67$ y $K_{PS} = 0,000175$ mientras a_X y K_X se obtienen de la literatura publicada. En concreto, $a/K = 0,695/0,000579$ para PE y $0,705/0,0002288$ para PP.

La concentración, c , en cada punto del cromatograma se calcula a partir de la señal del DRI con la línea base sustraída, I_{DRI} , usando la siguiente ecuación:

$$c = K_{DRI} | I_{DRI} / (dn/dc)$$

dónde K_{DRI} es una constante determinada mediante la calibración del DRI, y (dn/dc) es el incremento del índice de refracción del sistema. Específicamente, $dn/dc = 0,109$ para polietileno.

La recuperación de la masa se calcula a partir de la relación entre el área integrada de la cromatografía de concentración en el volumen de elución y la masa de inyección que es igual a la concentración predeterminada multiplicada por el volumen del circuito de inyección.

El contenido de comonomero (es decir, 1-hexeno) incorporado en los polímeros (% en peso) se determinó mediante espectroscopía FT-IR rápida sobre el polímero disuelto en una medición de GPC.

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

La densidad se puede determinar según la norma ASTM D-792. La densidad se expresa en gramos por centímetro cúbico (g/cm^3) a menos que se indique lo contrario. El polietileno puede tener una densidad que varía desde un mínimo de aproximadamente 0,89 g/cm^3 , de aproximadamente 0,90 g/cm^3 o de aproximadamente 0,91 g/cm^3 a un máximo de aproximadamente 0,95 g/cm^3 , de aproximadamente 0,96 g/cm^3 o de aproximadamente 0,97 g/cm^3 . El polietileno puede tener una densidad aparente, medida según el método B de la norma ASTM D1895, de desde aproximadamente 0,25 g/cm^3 a aproximadamente 0,5 g/cm^3 . Por ejemplo, la densidad aparente del polietileno puede variar desde un mínimo de aproximadamente 0,30 g/cm^3 , de aproximadamente 0,32 g/cm^3 o de aproximadamente 0,33 g/cm^3 a un máximo de aproximadamente 0,40 g/cm^3 , de aproximadamente 0,44 g/cm^3 , o de aproximadamente 0,48 g/cm^3 . En algunas realizaciones, la composición de polietileno bimodal puede tener una densidad de 0,940 gramos/centímetros cúbicos o más.

El polietileno (por ejemplo, un HDPE) puede ser adecuado para artículos tales como películas, fibras, telas no tejidas y/o tejidas, artículos extruidos y/o artículos moldeados. Ejemplos de películas incluyen películas sopladas o fundidas formadas en extrusión de una sola capa, coextrusión o laminación útiles como película retráctil, película adhesiva, película estirable, películas de sellado, películas orientadas, envasado de bocadillos, bolsas resistentes, sacos para comestibles, envasado de alimentos horneados y congelados, envases médicos, revestimientos industriales, membranas, etc., en aplicaciones en contacto con alimentos y sin contacto con alimentos, películas y láminas agrícolas. Ejemplos de fibras incluyen operaciones de hilado por fusión, hilado en disolución y soplado en fusión para usar en forma tejida o no tejida para hacer filtros, telas para pañales, productos de higiene, prendas médicas, geotextiles, etc. Ejemplos de artículos extruidos incluyen tubos, tubos médicos, revestimientos de cables y alambres, tuberías, geomembranas y revestimientos para estanques. Ejemplos de artículos moldeados incluyen construcciones

de una o varias capas mediante moldeo por inyección o moldeo por rotación o procesos de moldeo por soplado en forma de botellas, tanques, artículos huecos grandes, recipientes rígidos para alimentos y juguetes, etc.

5 Todos los valores numéricos son "sobre" o "aproximadamente" el valor indicado, y tienen en cuenta el error experimental y las variaciones que esperaría una persona con experiencia normal en la técnica. Además, se han definido varios términos anteriormente. En la medida en que un término usado en una reivindicación no esté definido anteriormente, se le debe dar la definición más amplia que las personas en la técnica pertinente hayan dado a ese término como se refleja en al menos una publicación impresa o patente emitida. Todas las patentes, procedimientos de prueba y otros documentos citados en esta solicitud se incorporan completamente por referencia en la medida en que dicha descripción no sea incompatible con esta solicitud y para todas las jurisdicciones en las que se permite dicha incorporación. Si bien lo anterior está dirigido a realizaciones de la presente invención, se pueden idear otras realizaciones de la invención sin apartarse del alcance básico de la misma, y el alcance de la misma está determinado por las reivindicaciones que siguen.

Ejemplos

Preparación del catalizador de muestra

15 El sistema catalizador de polimerización bimodal usado en los Ejemplos resumidos en la Tabla 1 dada a continuación se preparó mediante un proceso idéntico o similar al siguiente proceso de preparación del catalizador de muestra. Los componentes y las cantidades en el proceso de preparación del catalizador de muestra dados a continuación se ajustaron, según fuera necesario, para preparar catalizadores que tuvieran la relación de componentes, el porcentaje en peso de metal, el % en peso de suspensión, y otras propiedades que se resumen en la Tabla 1 dada a continuación. Es decir, como se usa en la presente invención, un sistema catalizador de polimerización bimodal se refiere a un sistema catalizador que incluye un catalizador base y un catalizador de ajuste.

25 Catalizador Base: Se preparó un sistema catalizador base de polimerización de alto peso molecular mezclando aproximadamente 11,2 kilogramos de una disolución al 10 % en peso de MAO en tolueno, aproximadamente 17 kilogramos de tolueno y aproximadamente 1,75 kilogramos de sílice de pirólisis tratada (Cabosil TS-610). A esta mezcla, se añaden aproximadamente 45,4 gramos de estructura de catalizador de polimerización de olefinas no metaloceno suministrada por Koei Science Company. La mezcla resultante se introdujo en un dispositivo atomizador, produciendo gotitas que luego se pusieron en contacto con una corriente de gas nitrógeno caliente para evaporar el líquido y formar un polvo. El polvo se separó de la mezcla de gases en un separador ciclónico y se recogió en una recipiente cónico. Se cargó un kilogramo del catalizador en polvo sólido en un recipiente agitado que contenía 4,0 kilogramos de aceite mineral Hydrobrite 380 PO de Sonneborne y 0,56 kilogramos de ISOPAR-C de ExxonMobil Chemical Company, Houston, Texas. A continuación, se empleó la suspensión espesa para las reacciones de polimerización, mezclándola con la disolución de ajuste apropiada (del Ejemplo 1, Ejemplo 2, dados a continuación) para variar el componente polimérico de bajo peso molecular, como se describe en los Ejemplos.

35 Ejemplo 1: La disolución de ajuste del Ejemplo 1 es una disolución al uno por ciento en peso del metaloceno de Fórmula II en hexano (99 por ciento en peso de hexano). El metaloceno de Fórmula II se puede preparar mediante el siguiente procedimiento:

40 Se disuelve indeno (15,0 ml) en hexano (200 ml) y se añade lentamente n-butillitio (88,4 ml, 1,6 M en hexanos). Después de agitar durante toda la noche, se recoge el precipitado blanco por filtración, se lava con hexano y se seca al vacío para producir 15,25 g de indenil-litio. Se suspende el indenil-litio (6,64 g) en éter (70 ml) y se enfría a -40°C. Se añade yodometano (4,1 ml) y la reacción se agita durante toda la noche mientras se calienta a temperatura ambiente. Los volátiles se eliminan al vacío y se añade hexano (100 ml) al residuo. Después de filtrar, se añade n-butillitio (35,7 ml, 1,6 M en hexanos) al filtrado y la mezcla se agita durante la toda noche a medida que se desarrolla un precipitado blanco. El sólido blanco se recoge por filtración, se lava con hexano y se seca para producir 4,932 g de 1-metilindenil-litio. El 1-metilindenil-litio y el (Me₄Cp) ZrCl₃ se combinan en éter y se agitan durante toda la noche. Los disolventes se eliminan al vacío para producir un sólido. Después de extraer en diclorometano y filtrar, los disolventes se eliminan del filtrado al vacío para producir un sólido de color amarillo brillante que se recristaliza en diclorometano/hexano para producir (Me₄Cp)(1-MeInd) ZrCl₂. En un recipiente a presión Parr, se disuelve el (Me₄Cp)(1-MeInd) ZrCl₂ en diclorometano y se añade una cantidad catalítica de PtO₂. El recipiente se presuriza a 517 kPa (75 psig) con hidrógeno y se agita durante la noche. Se ventea la mezcla de reacción y se filtra la mezcla. La eliminación de los disolventes al vacío del filtrado produce (Me₄Cp)(1-Me-H₄-Ind) ZrCl₂ como un sólido blanco. El (Me₄Cp)(1-Me-H₄-Ind) ZrCl₂ se suspende en éter y se añaden lentamente dos equivalentes de bromuro de metilmagnesio. Después de agitar durante toda la noche, se eliminan los disolventes de la reacción al vacío y se añade hexano. Se filtra la mezcla y se evapora el filtrado a sequedad para producir (Me₄Cp)(1-Me-H₄-Ind) ZrMe₂.

55 Ejemplo 2: La disolución de ajuste del Ejemplo 2 es una disolución al uno por ciento en peso del metaloceno de Fórmula III en hexano (99 por ciento en peso de hexano). El metaloceno de Fórmula III se puede preparar mediante el siguiente procedimiento:

Se disuelve 1,2,4-trimetilciclopentadieno en hexano (200 ml) y se añade lentamente n-butillitio (88,4 ml, 1,6 M en hexanos). Después de agitar durante toda la noche, se recoge el precipitado blanco por filtración, se lava con hexano

y se seca al vacío para producir 1,2,4-trimetilciclopentadienil-litio.

El trimetilciclopentadienil-litio se disuelve en THF a temperatura ambiente. Se añade propionaldehído (1,5 equivalentes) a la mezcla de reacción que se deja agitando durante toda la noche. Se añaden agua y éter. Se separa la capa orgánica, se seca sobre $MgSO_4$, se filtra y se evaporan los disolventes para producir 1,2,4-trimetil-5-propilidenciclopenta-1,3-dieno.

Se disuelve el 1,2,4-trimetil-5-propilidenciclopenta-1,3-dieno en éter y se añade lentamente un equivalente de hidruro de litio y aluminio a temperatura ambiente. Los disolventes se eliminan al vacío y el residuo se lava con hexano para producir 1,3,4-trimetil-2-propilciclopentadienil-litio.

El 1,3,4-trimetil-2-propilciclopentadienil-litio y el $(Me_4Cp) ZrCl_3$ se combinan con éter y la suspensión resultante se agita durante toda la noche. Los disolventes se eliminan al vacío para producir un sólido. Después de extraer en diclorometano y filtrar, los disolventes se eliminan del filtrado al vacío para producir un sólido que se puede recristalizar en diclorometano/hexano para obtener el producto final.

El $(Me_4Cp)(1,3,4-Me_3-2-PrCp) ZrCl_2$ se suspende en éter y se añade lentamente bromuro de metilmagnesio (2 equivalentes). Después de agitar durante toda la noche, se eliminan los disolventes de la reacción al vacío y se añade hexano. La mezcla se filtra y el filtrado se evapora a sequedad para obtener $(Me_4Cp)(1,3,4-Me_3-2-PrCp) ZrMe_2$.

Catalizador Base del Ejemplo Comparativo 1: Se preparó un sistema catalizador base de polimerización bimodal mezclando aproximadamente 11,2 kilogramos de una disolución al 10 % en peso de MAO en tolueno, aproximadamente 17 kilogramos de tolueno y aproximadamente 1,75 kilogramos de sílice de pirólisis tratada (Cabosil TS-610). A esta mezcla, se añaden aproximadamente 71 gramos de estructura de catalizador de polimerización de olefinas no metaloceno suministrada por Koei Science Company y 13 g del metaloceno (PrCp) $(Me_4Cp) ZrCl_2$ obtenido de Boulder Scientific Company. La mezcla resultante se introdujo en un dispositivo atomizador, produciendo gotitas que luego se pusieron en contacto con una corriente de gas nitrógeno caliente para evaporar el líquido y formar un polvo. El polvo se separó de la mezcla de gases en un separador ciclónico y se recogió en una recipiente cónico. Se cargó un kilogramo del catalizador en polvo sólido en un recipiente agitado que contenía 4,0 kilogramos de aceite mineral Hydrobrite 380 PO de Sonneborne y 0,56 kilogramos de ISOPAR-C de ExxonMobil Chemical Company, Houston, Texas. La suspensión se empleó luego para reacciones de polimerización, mezclándose con la siguiente disolución de ajuste.

Disolución de ajuste del Ejemplo Comparativo 1: Se prepara una disolución de ajuste que contiene una disolución al uno por ciento en peso del metaloceno (PrCp) $(Me_4Cp) ZrMe_2$, obtenido de Boulder Scientific Company, en hexano (99 por ciento en peso de hexano).

Tabla 1. Datos de los Ejemplos (para el Ejemplo 1 (Ej 1), Ejemplo 2 (Ej 2), Ejemplo Comparativo 1 (EC 1))

	Temperatura (°C)	H ₂ /C ₂	C ₆ /C ₂	Densidad (g/cm ³)	I ₂₁	I ₅	I ₂₁ /I ₅
Ej 1	105	0,0020	0,095	0,9525	5,8	0,11	51
Ej 2	95	0,0028	0,0145	0,9494	5,3	0,13	40
EC 1	105	0,0020	0,005	0,9496	5,6	0,16	35

Como se muestra en la Figura 1, los Ejemplos 1 y 2 tienen una distribución de peso molecular deseable, en contraste con el Ejemplo Comparativo 1. Por ejemplo, el peso molecular promedio en peso del componente de polietileno de bajo peso molecular de los Ejemplos 1 y 2 es de aproximadamente 5.000 (correspondiente a aproximadamente un logMW de 3,69) a aproximadamente 35.000 g/mol representado por un primer pico (104-1 y 106-1, respectivamente) en una distribución de peso molecular de los polietilenos de los Ejemplos 1 y 2. En contraste, el peso molecular promedio en peso del componente de polietileno de bajo peso molecular del Ejemplo Comparativo 1 es de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 100.000 g/mol, representado por un primer pico 102-1 en una distribución de peso molecular del polietileno del Ejemplo Comparativo 1.

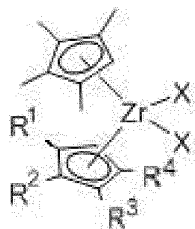
Además, los Ejemplos 1 y 2, en contraste con el Ejemplo Comparativo 1, tienen una distribución deseada de comonomero en un componente de polietileno de alto peso molecular y en un componente de polietileno de bajo peso molecular de las composiciones de polietileno bimodal de los Ejemplos 1 y 2. Por ejemplo, los Ejemplos 1 y 2 tienen comonomero presente en una cantidad de aproximadamente el 3,0 % en peso a aproximadamente el 6,0 % en peso de un polietileno de alto peso molecular en un segundo pico (104-2, 106-2, respectivamente) en una distribución de peso molecular de los polietilenos de los Ejemplos 1 y 2. En contraste, el Ejemplo Comparativo 1 tiene comonomero presente en una cantidad de aproximadamente el 1,5 % en peso a aproximadamente el 2,5 % en peso de un polietileno de alto peso molecular en un segundo pico (102-2) en una distribución de peso molecular del polietileno del Ejemplo Comparativo 1.

Tener más comonomero en el componente de polietileno de alto peso molecular y/o tener la distribución de peso molecular deseada de los componentes de polietileno de bajo y alto peso molecular puede promover deseablemente propiedades físicas y/o mecánicas mejoradas, específicamente la resistencia al crecimiento lento de grietas para

5 aplicaciones de tuberías de alto rendimiento en comparación a otros enfoques (por ejemplo, Ejemplo Comparativo 1). Por ejemplo, en varias realizaciones, las composiciones de polietileno bimodal, descritas en la presente invención, se califican como un material PE 100 de tal manera que, según la norma ISO 1167, una tubería formada a partir de la composición que se somete a la resistencia interna de la tubería tiene una tensión extrapolada de 10 Megapascales (MPa) o más cuando la curva de resistencia interna de la tubería se extrapola a 100 años según la norma ISO 9080: 2.003 (E). Las tuberías con tales propiedades pueden ser deseables para una variedad de aplicaciones, tales como aplicaciones de tuberías de presión en las que una tubería puede estar expuesta a alta presión durante la vida útil de la tubería.

REIVINDICACIONES

1. Un sistema catalizador de polimerización bimodal que comprende:
un catalizador de polimerización de olefinas no metaloceno; y
un catalizador de circonoceno de Fórmula I:

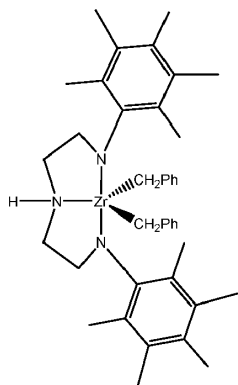


5 (Fórmula I)

donde R⁴ es independientemente un grupo alquilo de C₁ a C₂₀, arilo o aralquilo o un hidrógeno, donde R³ es un grupo alquilo de C₁ a C₂₀, arilo o aralquilo, y donde cada X es independientemente un haluro, grupo alquilo de C₁ a C₂₀, aralquilo o hidrógeno, y donde:

R¹ y R² de la Fórmula I, junto con los átomos de carbono a los que están unidos, forman un grupo cicloalquilo.

- 10 2. El sistema catalizador de polimerización bimodal de la reivindicación 1, en donde el catalizador de polimerización de olefinas no metaloceno comprende un compuesto catalizador que contiene un metal del Grupo 15.
3. El sistema catalizador de polimerización bimodal de una cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en donde el catalizador de polimerización de olefinas no metaloceno comprende un catalizador de la fórmula:

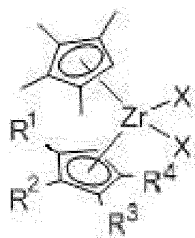


- 15 4. El sistema catalizador de polimerización bimodal de una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, donde R³ de la Fórmula I es un alquilo de C₁ a C₂₀.

5. Un método para producir un polietileno bimodal que comprende un componente de polietileno de alto peso molecular (HMW) y un componente de polietileno de bajo peso molecular (LMW) en donde la relación entre el peso molecular promedio en peso del componente de alto peso molecular y el peso molecular promedio en peso del componente de bajo peso molecular de la composición es de 1:3 a 1:50, comprendiendo el método:

20 polimerizar etileno en un solo reactor en presencia de un sistema catalizador de polimerización bimodal para formar el polietileno bimodal, en donde el sistema catalizador de polimerización bimodal comprende:

- un catalizador de polimerización de olefinas no metaloceno; y
un catalizador de circonoceno de Fórmula I:



(Fórmula I)

donde R⁴ es independientemente un grupo alquilo de C₁ a C₂₀, arilo o aralquilo o un hidrógeno, donde R³ es un grupo alquilo de C₁ a C₂₀, arilo o aralquilo, y donde cada X es independientemente un haluro, grupo alquilo de C₁ a C₂₀, aralquilo o hidrógeno, y donde:

- 5 R¹ y R² de la Fórmula I, junto con los átomos de carbono a los que están unidos, forman un grupo cicloalquilo.
6. El método de la reivindicación 5, en donde el componente de polietileno de alto peso molecular (HMW) comprende unidades basadas en etileno y un comonómero de 1-hexeno presente en una cantidad del 3,0 % en peso al 6,0 % en peso del polietileno en un segundo pico en un gráfico de una distribución de peso molecular del polietileno HMW.
- 10 7. El método de la reivindicación 6, en donde el componente de polietileno de bajo peso molecular (LMW) comprende unidades basadas en etileno y un comonómero de 1-hexeno que está presente en una cantidad del 1,5 % en peso al 2,5 % en peso del polietileno en un primer pico en un gráfico de una distribución de peso molecular del polietileno de bajo peso molecular.
8. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 5-7, en donde la composición de polietileno bimodal tiene una densidad de 0,940 gramos/centímetros cúbicos a 0,970 gramos/centímetros cúbicos.
- 15 9. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 8, en donde la composición de polietileno bimodal califica como un material PE 100 de modo que, según la norma ISO 1167, una tubería formada a partir de la composición de polietileno bimodal que se somete a la resistencia interna de la tubería tiene una tensión extrapolada de 10 Megapascales (MPa) o más en una curva de resistencia interna de la tubería cuando la curva de resistencia interna de la tubería se extrapola a 100 años según la norma ISO 9080:2.003 (E).
- 20 10. El método de la reivindicación 5, en donde el peso molecular promedio en peso del componente de polietileno de bajo peso molecular es de 5.000 a 35.000 gramos/mol (g/mol) representado por un primer pico en una gráfica de distribución de peso molecular del polietileno.
- 25 11. El método de la reivindicación 5, en donde el peso molecular promedio en peso del componente de polietileno de alto peso molecular es de 400.000 a 700.000 g/mol representado por un segundo pico en una distribución de peso molecular del polietileno.

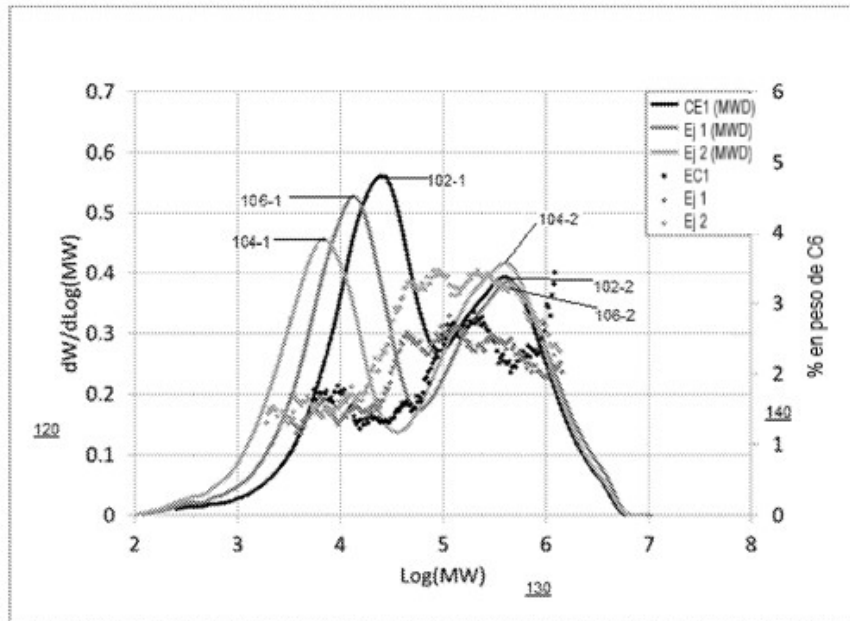
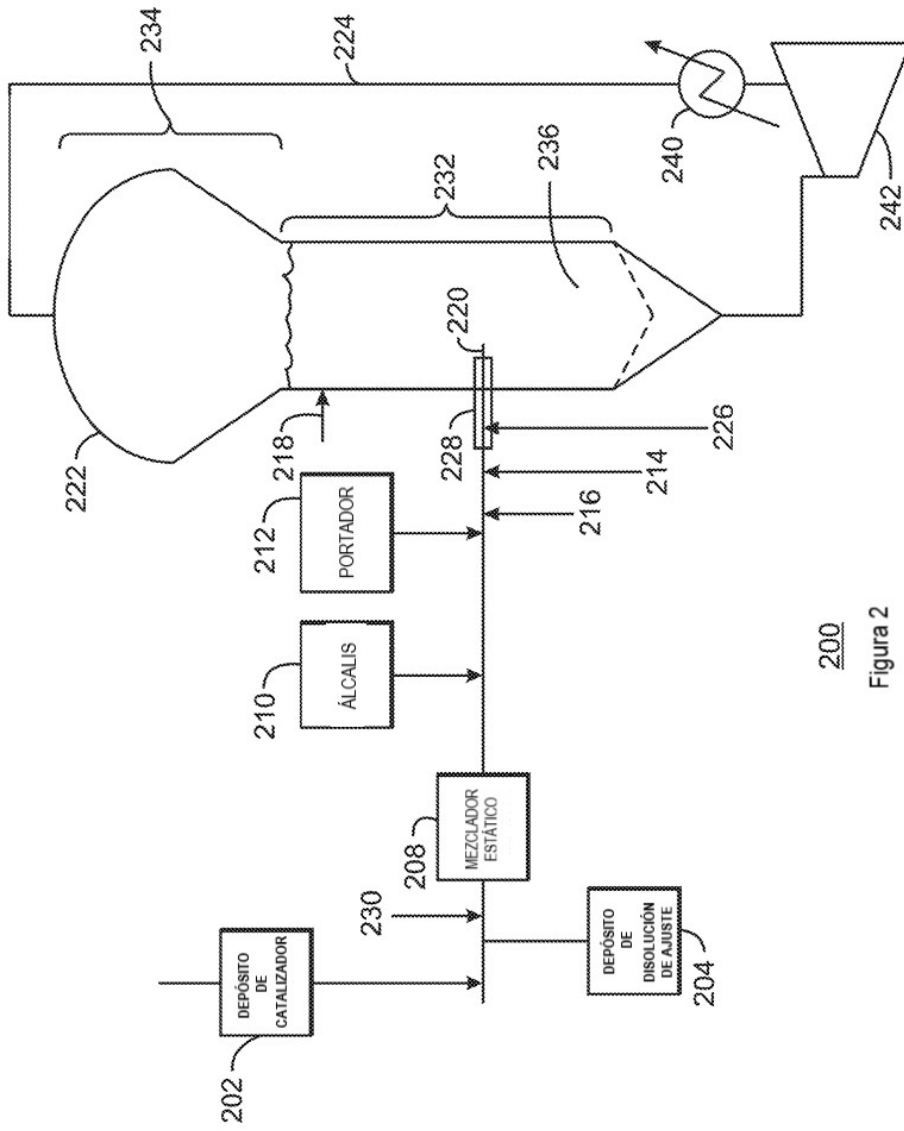


Figura 1



200
Figura 2