

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 954 858**

51 Int. Cl.:

C08F 2/06 (2006.01)

C08F 2/00 (2006.01)

C08F 210/16 (2006.01)

C08L 23/08 (2006.01)

C08F 4/659 (2006.01)

C08F 4/658 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.10.2015** **PCT/IB2015/057749**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.04.2016** **WO16063164**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.10.2015** **E 15784481 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.06.2023** **EP 3209720**

54 Título: **Proceso de polimerización en solución continuo**

30 Prioridad:

21.10.2014 CA 2868640

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

27.11.2023

73 Titular/es:

NOVA CHEMICALS (INTERNATIONAL) S.A.
(100.0%)
Avenue de la Gare 14
1700 Fribourg, CH

72 Inventor/es:

SIBTAIN, FAZLE;
DOBBIN, CHRISTOPHER;
HARTLEN, DONALD;
TAYLOR, KENNETH y
KHAKDAMAN, HAMIDREZA

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 954 858 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

Proceso de polimerización en solución continuo

5 Campo técnico

El presente documento divulga un proceso de polimerización que utiliza al menos tres reactores, al menos una formulación de catalizador de sitio único y al menos una formulación de catalizador heterogéneo. Usando este proceso, se producen productos poliméricos que son útiles en artículos fabricados.

10 Antecedentes de la técnica

Los procesos de polimerización en solución se llevan a cabo típicamente a temperaturas que están por encima del punto de fusión del producto de homopolímero o copolímero de etileno. En un proceso típico de polimerización en solución, los componentes de catalizador, disolvente, monómeros e hidrógeno se suministran a presión a uno o más reactores.

Para la polimerización del etileno, o la copolimerización del etileno, las temperaturas del reactor pueden variar de aproximadamente 80 °C a aproximadamente 300 °C mientras las presiones varían en general de aproximadamente 3 MPa de presión manométrica a aproximadamente 45 MPa de presión manométrica. El homopolímero o copolímero de etileno producido permanece disuelto en el disolvente en las condiciones del reactor. El tiempo de residencia del disolvente en el reactor es relativamente corto, por ejemplo, de aproximadamente 1 segundo a aproximadamente 20 minutos. El proceso en solución puede funcionar en una amplia serie de condiciones del proceso que permitan la producción de una gran variedad de polímeros de etileno. Después del reactor, la reacción de polimerización se interrumpe para impedir que prosiga, mediante la adición de un desactivador de catalizador, y se pasiviza, añadiendo un secuestrante de ácido. Una vez pasivada, la solución de polímero se envía a una operación de recuperación de polímero, donde el homopolímero o copolímero de etileno se separa del disolvente del proceso, del etileno residual sin reaccionar y de las α -olefinas opcionales sin reaccionar.

El documento WO-A-00/17244 divulga la polimerización en solución continuo de etileno en dos reactores utilizando dos sistemas de catalizador diferentes.

Se necesita mejorar el proceso de polimerización en solución continuo, por ejemplo, para aumentar la tasa de producción (kilogramos de homopolímero o copolímero de etileno producidos por hora) y mejorar la eficiencia energética reduciendo la cantidad de energía consumida y la emisión de gases de efecto invernadero.

Divulgación de la invención

Sumario de la invención

Un primer aspecto de la divulgación es un proceso de polimerización en solución continuo que comprende:

- i) inyectar etileno, un disolvente del proceso, una formulación de catalizador de sitio único, opcionalmente una o más α -olefinas y opcionalmente hidrógeno en un primer reactor para producir una primera corriente de salida que contiene un primer interpolímero de etileno en el disolvente de proceso;
- ii) hacer pasar dicha primera corriente de salida a un segundo reactor e inyectar en el segundo reactor, etileno, el disolvente del proceso, una primera formulación de catalizador heterogéneo, opcionalmente una o más α -olefinas y opcionalmente hidrógeno para producir una segunda corriente de salida que contiene un segundo interpolímero de etileno y el primer interpolímero de etileno en el disolvente del proceso;
- iii) hacer pasar la segunda corriente de salida de la etapa (ii) a un tercer reactor y opcionalmente inyectar en el tercer reactor, etileno, disolvente del proceso, una o más α -olefinas, hidrógeno y una segunda formulación de catalizador heterogéneo para producir una tercera corriente de salida que contiene un tercer interpolímero de etileno opcional, el segundo interpolímero de etileno y el primer interpolímero de etileno en el disolvente del proceso;
- iv) separar las fases de la tercera corriente de salida para recuperar un producto de interpolímero de etileno que comprende el primer interpolímero de etileno, el segundo interpolímero de etileno y el tercer interpolímero de etileno opcional;

donde la velocidad de producción aumenta al menos aproximadamente un 9 % en relación con un proceso de polimerización en solución continuo, donde la primera formulación de catalizador heterogéneo y la segunda formulación de catalizador heterogéneo opcional se sustituyen por la formulación de catalizador de sitio único y donde la velocidad de producción se mide en kilogramos del producto de interpolímero de etileno producido por hora.

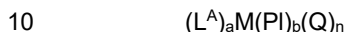
Opcionalmente, el proceso comprende además añadir un desactivador del catalizador A a la segunda corriente de salida de la etapa (ii), aguas abajo del segundo reactor, formando una solución desactivada A, o añadir un desactivador de catalizador B a la tercera corriente de salida, aguas abajo del tercer reactor, formando una solución desactivada B,

y separar por fases la solución A o B desactivada para recuperar el producto de interpolímero de etileno. El proceso también comprende además opcionalmente añadir un pasivizador a la solución A o B desactivada, formando una solución pasivizada, y separar por fases dicha solución pasivizada para recuperar dicho producto de interpolímero de etileno.

5

La formulación de catalizador de sitio único del primer aspecto comprende:

a) un componente (i) definido por la fórmula:



en donde L^A se selecciona entre el grupo que consiste en ciclopentadienilo sin sustituir, ciclopentadienilo sustituido, indenilo sin sustituir, indenilo sustituido, fluorenilo sin sustituir y fluorenilo sustituido;

M es un metal seleccionado entre titanio, hafnio y circonio;

15 PI es un ligando de fosfinimina; y

Q se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un radical hidrocarbilo C_{1-10} , un radical alcoxi C_{1-10} y un radical óxido de arilo C_{5-10} ; en donde cada uno de dichos radicales hidrocarbilo, alcoxi y óxido de arilo pueden estar sin sustituir o sustituidos adicionalmente con un átomo de halógeno, un radical alquilo C_{1-18} , un radical alcoxi C_{1-8} , un radical arilo o ariloxi C_{6-10} , un radical amido que está sin sustituir o sustituido con hasta dos radicales alquilo C_{1-8} o un radical fosfuro que está sin sustituir o sustituido con hasta dos radicales alquilo C_{1-8} ;

20

donde a es 1; b es 1; n es 1 o 2; y (a+b+n) es equivalente a la valencia del metal M;

b) un cocatalizador de alumoxano;

25 c) un activador iónico de boro; y

d) opcionalmente, un fenol impedido.

Las formulaciones primera y segunda de catalizadores heterogéneos del primer aspecto son cada una independientemente una formulación de catalizador de Ziegler-Natta y el componente de compuesto metálico de la formulación de catalizador de Ziegler-Natta se define mediante la fórmula $M(X)_n$ o $MO(X)_n$. M representa titanio, circonio o hafnio, O representa oxígeno, X representa cloro o bromo y n es un número entero que satisface el estado de oxidación del metal M.

30

La velocidad de producción del proceso en solución continuo aumenta en aproximadamente un 9 % (medida en kilogramos de producto de interpolímero de etileno producidos por hora) en relación con un proceso de polimerización en solución continuo donde la primera formulación de catalizador heterogéneo y la segunda formulación de catalizador heterogéneo opcional se sustituyen por una formulación de catalizador de sitio único.

35

En algunas realizaciones del primer aspecto de la invención, la relación molar del activador iónico de boro al componente (i) en el primer reactor es de aproximadamente 0,1:1 a aproximadamente 10:1, la relación molar del cocatalizador de alumoxano al componente (i) en el primer reactor es de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1000:1, y la relación molar del fenol impedido opcional al cocatalizador de alumoxano en el primer reactor es de 0,0:1 a aproximadamente 10:1. Opcionalmente, el cocatalizador de alumoxano es un metilalumoxano (MAO) y el activador iónico de boro es opcionalmente tetraquis(pentafluoro-fenil)borato de tritilo.

40

45

En algunas realizaciones del primer aspecto de la invención, las formulaciones primera y segunda de catalizador heterogéneo son una primera y una segunda formulación de catalizador de Ziegler-Natta en línea. Opcionalmente, las formulaciones catalizadoras se forman en un proceso en línea que comprende:

50

i) formar una primera mezcla de producto en un primer conjunto catalizador heterogéneo combinando una corriente S1 y una corriente S2 y permitiendo que la primera mezcla de producto se equilibre durante un HUT-1 segundos, donde HUT-1 es preferentemente de aproximadamente 5 segundos a aproximadamente 70 segundos; donde la corriente S1 comprende un compuesto de magnesio y un alquilo de aluminio en el disolvente del proceso y la corriente S2 comprende un compuesto de cloruro en el disolvente del proceso;

55

ii) formar una segunda mezcla de producto en el primer conjunto catalizador heterogéneo combinando la primera mezcla de producto con una corriente S3 y permitiendo que la segunda mezcla de producto se equilibre durante un HUT-2 segundos, donde HUT-2 es preferentemente de aproximadamente 2 segundos a aproximadamente 50 segundos; donde la corriente S3 comprende el compuesto metálico en el disolvente del proceso;

60

iii) formar la primera y la segunda formulación de catalizador de Ziegler-Natta en línea en el primer conjunto catalizador heterogéneo combinando la segunda mezcla de productos con una corriente S4 y permitiendo que las formulaciones catalizadoras de Ziegler-Natta en línea primera y segunda se equilibren durante un HUT-3 segundos antes de la inyección en el segundo reactor y la inyección opcional en el tercer reactor, donde HUT-3 es preferentemente de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 15 segundos; donde la corriente S4 comprende un cocatalizador de alquilaluminio en el disolvente del proceso;

65

iv) opcionalmente, se omite la etapa iii) y las formulaciones catalizadoras de Ziegler-Natta en línea primera y segunda se forman en el interior del segundo reactor y, opcionalmente, en el interior del tercer reactor; donde la

segunda mezcla de producto se equilibra durante otros HUT-3 segundos y se inyecta en el segundo reactor y, opcionalmente, en el tercer reactor, y la corriente S4 se inyecta independientemente en el segundo reactor y, opcionalmente, en el tercer reactor, y;

v) opcionalmente, la segunda formulación de catalizador de Ziegler-Natta en línea se forma realizando las etapas i) a iii) y la etapa opcional iv) en un segundo conjunto catalizador heterogéneo, donde se forma la segunda formulación de catalizador de Ziegler-Natta en línea y se inyecta en el tercer reactor.

La tasa de producción de dicha realización del proceso de solución continua se incrementa al menos en un 9 % en relación con un proceso de polimerización de solución continua donde la primera formulación de catalizador de Ziegler-Natta en línea y la segunda formulación de catalizador de Ziegler-Natta en línea opcional se sustituyen por una formulación de catalizador de sitio único.

En algunas realizaciones del primer aspecto de la invención, el compuesto de magnesio se define por la fórmula $Mg(R^1)_2$, el alquilo de aluminio se define por la fórmula $Al(R^3)_3$, el compuesto de cloro se define por la fórmula R^2Cl , el compuesto metálico se define por las fórmulas $M(X)_n$ o $MO(X)_n$ y el cocatalizador de alquilo de aluminio se define por la fórmula $Al(R^4)_p(OR^5)_q(X)_r$. Los grupos R^1 pueden ser iguales o diferentes. Los grupos R^3 también pueden ser iguales o diferentes. M representa titanio, circonio o hafnio, O representa oxígeno, X representa cloro o bromo y n es un número entero que satisface el estado de oxidación del metal M. Los grupos R^4 pueden ser iguales o diferentes, los grupos OR^5 pueden ser iguales o diferentes y $(p+q+r) = 3$, a condición de que p sea mayor que 0, en donde R^1 , R^2 , R^3 , R^4 y R^5 representan grupos hidrocarbilo que tienen de 1 a 10 átomos de carbono. Opcionalmente, R^2 puede ser un átomo de hidrógeno.

En algunas realizaciones del primer aspecto de la invención, la relación molar del alquilo de aluminio al compuesto de magnesio en el segundo y opcionalmente en el tercer reactor es de aproximadamente 3,0:1 a aproximadamente 70:1, la relación molar del compuesto de cloruro al compuesto de magnesio en el segundo y opcionalmente en el tercer reactor es de aproximadamente 1,0:1 a aproximadamente 4,0:1, la relación molar del co-catalizador de alquilaluminio al compuesto metálico en el segundo y opcionalmente en el tercer reactor es de aproximadamente 0:1 a aproximadamente 10:1, y la relación molar del alquilo de aluminio al compuesto metálico en el segundo y opcionalmente en el tercer reactor es de aproximadamente 0,05:1 a aproximadamente 2:1.

En algunas realizaciones del primer aspecto de la invención, las formulaciones primera y segunda de catalizador heterogéneo son una primera y una segunda formulación de catalizador de Ziegler-Natta en lote. Opcionalmente, las formulaciones catalizadoras se forman en un proceso discontinuo que comprende:

i) formar la primera formulación de catalizador de Ziegler-Natta por lotes combinando una corriente S5 y una corriente S4 e inyectando la primera formulación de catalizador de Ziegler-Natta por lotes en el segundo reactor, donde la corriente S4 comprende un cocatalizador de alquilaluminio en el disolvente del proceso y la corriente S5 comprende un primer lote de procatalizador de Ziegler-Natta en el disolvente del proceso;

ii) opcionalmente, formar la segunda formulación de catalizador de Ziegler-Natta por lotes combinando una corriente S6 y la corriente S4 y, opcionalmente, inyectar la segunda formulación de catalizador de Ziegler-Natta por lotes en el tercer reactor, donde la corriente S6 comprende un segundo procatalizador de Ziegler-Natta discontinuo en el disolvente del proceso;

iii) opcionalmente, las etapas i) y ii) se omiten y la primera formulación de catalizador de Ziegler-Natta por lotes y la segunda formulación de catalizador de Ziegler-Natta por lotes opcional se forman en el interior de los reactores; donde la corriente S5 se inyecta en el segundo reactor y opcionalmente la corriente S6 se inyecta en el tercer reactor y la corriente S4 se inyecta independientemente en el segundo reactor y opcionalmente en el tercer reactor;

iv) opcionalmente, la segunda formulación de catalizador de Ziegler-Natta por lotes se forma combinando la corriente S5 y la corriente S4 y, opcionalmente, inyectando la segunda formulación de catalizador de Ziegler-Natta por lotes en el tercer reactor; o la segunda formulación de catalizador de Ziegler-Natta discontinua se forma dentro del tercer reactor inyectando independientemente la corriente S5 y la corriente S4 en el tercer reactor.

En dicha realización, la tasa de producción del proceso de solución continua se incrementa al menos en un 9 % en relación con un proceso de polimerización de solución continua donde la primera formulación de catalizador de Ziegler-Natta por lotes y la segunda formulación de catalizador de Ziegler-Natta por lotes opcional se sustituyen por una formulación de catalizador de sitio único.

En algunas realizaciones del primer aspecto de la invención, el cocatalizador de alquilaluminio se define por la fórmula $Al(R^4)_p(OR^5)_q(X)_r$, donde los grupos R^4 pueden ser iguales o diferentes, los grupos OR^5 pueden ser iguales o diferentes y $(p+q+r) = 3$, con la condición de que p sea mayor de 0; donde R^4 y R^5 representan grupos hidrocarbilo que tienen de 1 a 10 átomos de carbono, donde dichos procatalizadores de Ziegler-Natta por lotes primero y segundo comprenden opcionalmente:

i) un compuesto de magnesio definido por la fórmula $Mg(R^1)_2$, donde los grupos R^1 pueden ser iguales o diferentes; ii) un compuesto de cloro definido por la fórmula R^2Cl ;

iii) opcionalmente un haluro de alquilaluminio definido por la fórmula $(R^6)_vAlX_{3-v}$; donde los grupos R^6 pueden ser iguales o diferentes, X representa cloro o bromo y v es 1 o 2;

iv) el compuesto metálico se define por las fórmulas $M(X)_n$ o $MO(X)_n$, donde M representa titanio, circonio o hafnio, O representa oxígeno, X representa cloro o bromo y n es un número entero que satisface el estado de oxidación del metal M, y;

- 5 donde R^1 , R^2 y R^6 representan grupos hidrocarbilo que tienen de 1 a 10 átomos de carbono; opcionalmente, R^2 puede ser un átomo de hidrógeno.

En algunas realizaciones del primer aspecto de la invención, la relación molar del compuesto de cloro al compuesto de magnesio en el procatalizador de Ziegler-Natta es de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 3:1, la relación molar del compuesto de magnesio al compuesto metálico en el procatalizador es de 5:1 a aproximadamente 10:1, la relación molar del haluro de alquilaluminio al compuesto de magnesio en el catalizador es de aproximadamente 0:1 a aproximadamente 0,5:1, y la relación molar del co-catalizador de alquilaluminio al compuesto metálico en el catalizador es de aproximadamente 0,5:1 a aproximadamente 10:1.

- 15 En algunas realizaciones del primer aspecto de la invención, el disolvente del proceso es uno o más alcanos de C_5 a C_{12} .

En algunas realizaciones del primer aspecto de la invención, el primer, segundo y tercer reactor funcionan a una temperatura de aproximadamente 80 °C a aproximadamente 300 °C y una presión de aproximadamente 3 MPa de presión manométrica a aproximadamente 45 MPa de presión manométrica.

En algunas realizaciones del primer aspecto de la invención, el disolvente del proceso en el primer reactor tiene un tiempo medio de residencia en el reactor de aproximadamente 10 segundos a aproximadamente 600 segundos y el disolvente del proceso en el segundo reactor tiene un tiempo medio de residencia en el reactor de aproximadamente 10 segundos a aproximadamente 720 segundos.

En algunas realizaciones del primer aspecto de la invención, las una o más α -olefinas opcionales son α -olefinas C_3 a C_{10} , preferentemente, 1-hexeno o 1-octeno o una mezcla de 1-hexeno y 1-octeno.

En algunas realizaciones, los medios para aumentar la tasa de producción del producto de interpolímero de etileno al menos aproximadamente en un 9 % implican la selección adecuada de formulaciones de catalizadores. Específicamente, en relación con un proceso de polimerización en solución continuo con múltiples reactores que utiliza una o más formulaciones de catalizador de sitio único, la tasa de producción del producto de interpolímero de etileno puede aumentar al menos un 9 % si se sustituye una de las formulaciones de catalizador de sitio único por una formulación de catalizador heterogéneo. Aunque no se reivindica específicamente, a continuación en el presente documento se describe un producto de interpolímero de etileno producido utilizando un proceso de polimerización en solución continuo que comprende: (i) de aproximadamente un 15 por ciento en peso a aproximadamente un 60 por ciento en peso de un primer interpolímero de etileno que tiene un índice de fusión de aproximadamente 0,01 g/10 minutos a aproximadamente 200 g/10 minutos y una densidad de aproximadamente 0,855 g/cm³ a aproximadamente 0,975 g/cm³; (ii) de aproximadamente un 30 por ciento en peso a aproximadamente un 85 por ciento en peso de un segundo interpolímero de etileno que tiene un índice de fusión de aproximadamente 0,3 g/10 minutos a aproximadamente 1000 g/10 minutos y una densidad de aproximadamente 0,89 g/cm³ a aproximadamente 0,975 g/cm³; (iii) opcionalmente, de aproximadamente un 0 por ciento en peso a aproximadamente un 30 por ciento en peso de un tercer interpolímero de etileno que tiene un índice de fusión de aproximadamente 0,5 g/10 minutos a aproximadamente 2000 g/10 minutos y una densidad de aproximadamente 0,89 g/cm³ a aproximadamente 0,975 g/cm³; y; (iv) un medio para aumentar la tasa de producción del producto de interpolímero de etileno en al menos aproximadamente un 9 %; y el producto de interpolímero de etileno se caracteriza por que tiene, un índice de fusión de aproximadamente 0,3 g/10 minutos a aproximadamente 500 g/10 minutos, una densidad de aproximadamente 0,869 g/cm³ a aproximadamente 0,975 g/cm³, una M_w/M_n de aproximadamente 2 a aproximadamente 25 y un CDBI₅₀ de aproximadamente un 20 % a aproximadamente un 97 %.

Aunque no se reivindica específicamente, a continuación se describen en el presente documento productos de interpolímero de etileno que pueden convertirse en películas, donde las películas fabricadas tienen mejoras en al menos una o más de las siguientes propiedades: procesabilidad, brillo a 45°, turbidez, impacto de dardo, rasgado en la dirección de la máquina, desgarro en dirección transversal, módulo secante en la dirección de la máquina (1 % y/o 2 %), módulo secante en dirección transversal (1 % y/o 2 %), resistencia al desgarro por punción-propagación en la dirección a la máquina y resistencia al desgarro por punción-propagación en dirección transversal; en relación con películas comparativas formadas a partir de interpolímeros de etileno comparativos.

Breve descripción de los dibujos

Los siguientes figuras se presentan con el fin de ilustrar realizaciones seleccionadas de esta divulgación; entendiéndose que las realizaciones de esta divulgación no se limitan a la disposición precisa de, o el número de, recipientes mostrados.

La Figura 1 ilustra un proceso de polimerización en solución continuo en el que se emplea una formulación de catalizador heterogéneo en línea y aumenta la velocidad de producción del producto de interpolímero de etileno,

en relación con el Proceso A.

La Figura 2 ilustra un proceso continuo de polimerización en solución donde se emplea una formulación de catalizador heterogéneo por lotes y se aumenta la tasa de producción del producto de interpolímero de etileno, en relación con el Proceso A.

5 La Figura 3 ilustra el Proceso A, un proceso comparativo de polimerización en solución continuo donde se emplean formulaciones de catalizador de sitio único.

Mejor modo de llevar a cabo la invención

10 Definición de términos

Excepto en los ejemplos o donde se indique de otro modo, se entiende que todos los números y expresiones que hagan referencia a cantidades de ingredientes, condiciones de extrusión, etc., usados en la memoria descriptiva y las reivindicaciones, están modificados en todos los casos por el término "aproximadamente". Por consiguiente, salvo que se indique lo contrario, los parámetros numéricos expuestos en la siguiente memoria descriptiva y en las reivindicaciones adjuntas son aproximaciones que pueden variar dependiendo de las propiedades deseadas que se desean obtener en las diversas realizaciones. Como mínimo y sin por ello intentar limitar la aplicación de la teoría de equivalentes al ámbito de las reivindicaciones, cada parámetro numérico debe interpretarse al menos a la luz del número de dígitos significativos indicados y mediante la aplicación de técnicas de redondeo habituales. Los valores numéricos expuestos en los ejemplos específicos se presentan lo más precisos posible. Cualquier valor numérico, sin embargo, contiene de forma inherente determinados errores que resultan necesariamente de la desviación típica encontrada en sus mediciones de ensayo respectivas.

Debe entenderse que cualquier intervalo numérico indicado en el presente documento pretende incluir todos los subintervalos incluidos en el mismo. Por ejemplo, se entiende que un intervalo de "1 a 10" incluye todos los subintervalos entre y que incluyen el valor mínimo mencionado de 1 y el valor máximo mencionado de 10; es decir, que tiene un valor mínimo igual a o mayor que 1 y un valor máximo igual a o menor que 10. Como los intervalos numéricos divulgados son continuos, pueden incluir todos y cada uno de los valores entre los valores mínimo y máximo. Salvo que se indique expresamente de otro modo, los diversos intervalos numéricos especificados en esta solicitud son aproximaciones.

Todos los intervalos de composición expresados en este documento están limitados en total a y no superan el 100 por ciento (porcentaje en volumen o porcentaje en peso) en la práctica. Cuando pueden estar presentes en una composición múltiples componentes, la suma de las máximas cantidades de cada componente puede superar el 100 por ciento, entendiendo que, y como los expertos en la materia comprenderán fácilmente, las cantidades de los componentes realmente usadas se ajustarán al máximo del 100 por ciento.

Para formar una comprensión más completa de esta divulgación se definen los siguientes términos y deben usarse con las figuras adjuntas y la descripción de las diversas realizaciones de principio a fin.

Como se usan en el presente documento, el término "monómero" se refiere a una molécula pequeña que puede reaccionar químicamente y unirse químicamente con ella misma u otros monómeros para formar un polímero.

Como se usan en el presente documento, el término " α -olefina" se usa para describir un monómero que tiene una cadena hidrocarbonada lineal que contiene de 3 a 20 átomos de carbono que tiene un doble enlace en un extremo de la cadena; un término equivalente es " α -olefina lineal".

Como se usan en el presente documento, la expresión "polímero de etileno", se refiere a macromoléculas producidas a partir de monómeros de etileno y opcionalmente uno o más monómeros adicionales; independientemente del catalizador específico o proceso específico usado para preparar el polímero de etileno. En la técnica de los polietilenos, los uno o más monómeros adicionales se denominan "comonómeros" y a menudo incluyen α -olefinas. El término "homopolímero" se refiere a un polímero que contiene solamente un tipo de monómero. Los polímeros comunes de etileno incluyen polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de densidad media (MDPE), polietileno de baja densidad lineal (LLDPE), polietileno de densidad muy baja (VLDPE), polietileno de ultrabaja densidad (ULDPE), plastómero y elastómeros. El término polímero de etileno también incluye polímeros producidos en procesos de polimerización a alta presión; algunos ejemplos no limitantes incluyen polietileno de baja densidad (LDPE), copolímeros de etileno-acetato de vinilo (EVA), copolímeros de etileno-acrilato de alquilo, copolímeros de etileno ácido acrílico y sales metálicas de etileno ácido acrílico (comúnmente denominados ionómeros). El término polímero de etileno también incluye copolímeros de bloques que pueden incluir de 2 a 4 comonómeros. El término polímero de etileno también incluye combinaciones o mezclas de, los polímeros de etileno descritos anteriormente.

La expresión "interpolímero de etileno" se refiere a un subconjunto de polímeros dentro del grupo "polímero de etileno" que excluye los polímeros producidos en procesos de polimerización a alta presión; algunos ejemplos no limitantes de polímero producido en procesos de alta presión incluyen LDPE y EVA (este último es un copolímero de etileno y acetato de vinilo).

La expresión "interpolímeros de etileno heterogéneos" se refiere a un subconjunto de polímeros en el grupo de interpolímero de etileno que se produce usando una formulación de catalizador heterogéneo; cuyos ejemplos no limitantes incluyen catalizadores de Ziegler-Natta o de cromo.

- 5 La expresión "interpolímero de etileno homogéneo" se refiere a un subconjunto de polímeros en el grupo de interpolímero de etileno que se producen usando catalizadores de metalloceno o de sitio único. Normalmente, los interpolímeros de etileno homogéneos tienen distribuciones de peso molecular estrechas, por ejemplo, valores de M_w/M_n en cromatografía de filtración en gel (GPC) de menos de 2,8; M_w y M_n se refieren a los pesos moleculares promedio en peso y número, respectivamente. Por el contrario, las M_w/M_n de los interpolímeros de etileno
- 10 heterogéneos típicamente son mayores que las M_w/M_n de los interpolímeros de etileno homogéneos. En general, los interpolímeros de etileno homogéneos también tienen una distribución de comonomeros estrecha, es decir, cada macromolécula dentro de la distribución de peso molecular tiene un contenido de comonomero similar. Con frecuencia, el índice de amplitud de distribución de la composición "CDBI" se usa para cuantificar la manera en que se distribuye el comonomero dentro de un interpolímero de etileno, así como para diferenciar los interpolímeros de etileno
- 15 producidos con diferentes catalizadores o procesos. El "CDBI₅₀" se define como el porcentaje de interpolímero de etileno cuya composición está dentro del 50 % de la mediana de la composición comonomérica; esta definición es coherente con la descrita en la patente de Estados Unidos 5.206.075 asignada a Exxon Chemical Patents Inc. El CDBI₅₀ de un interpolímero de etileno puede calcularse a partir de las curvas de TREF (fraccionamiento de elución con elevación de temperatura); el procedimiento de TREF se describe en Wild *et al.*, J. Polym. Sci., Parte B, Polym. Phys., Vol. 20 (3), páginas 441-455. Típicamente, los CDBI₅₀ de los interpolímeros de etileno homogéneos son
- 20 mayores de aproximadamente el 70 %. Por el contrario, los CDBI₅₀ de interpolímeros de etileno heterogéneos que contienen α -olefina en general son menores que los CDBI₅₀ de interpolímeros de etileno homogéneos.

Como bien saben los expertos en la materia, los interpolímeros de etileno homogéneos frecuentemente se subdividen

25 además en "interpolímeros de etileno homogéneos lineales" e "interpolímeros de etileno homogéneos sustancialmente lineales". Estos dos subgrupos difieren en la cantidad de ramificación de la cadena larga: más específicamente, los interpolímeros de etileno homogéneos lineales tienen menos de aproximadamente 0,01 ramificaciones de cadena larga por 1.000 átomos de carbono; mientras que los interpolímeros de etileno sustancialmente lineales tienen más de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 3,0 ramificaciones de cadena larga por 1.000 átomos de carbono. Una

30 ramificación de cadena larga es de naturaleza macromolecular, es decir, similar en longitud a la macromolécula que está fijada a la ramificación de cadena larga. A partir de ahora en el presente documento, en la presente divulgación, la expresión "interpolímero de etileno homogéneo" se refiere tanto a interpolímeros de etileno homogéneos lineales como a interpolímeros de etileno homogéneos sustancialmente lineales.

35 En el presente documento, el término "poliolefina" incluye polímeros de etileno y polímeros de propileno; algunos ejemplos no limitantes de polímeros de propileno incluyen homopolímeros de propileno isotáctico, sindiotáctico y atáctico, copolímeros de propileno aleatorios que contienen al menos un comonomero y copolímeros de polipropileno de impacto o copolímeros de polipropileno heterofásicos.

40 El término "termoplástico" se refiere a un polímero que queda líquido cuando se calienta, fluirá bajo presión y solidificará cuando se enfríe. Los polímeros termoplásticos incluyen polímeros de etileno, así como otros polímeros usados en la industria de los plásticos; algunos ejemplos no limitantes de otros polímeros usados habitualmente en aplicaciones de película incluyen resinas de barrera (EVOH), resinas de unión, tereftalato de polietileno (PET), poliamidas y similares.

45 Como se usa en el presente documento, la expresión "película de monocapa" se refiere a una película que contiene una sola capa de uno o más termoplásticos.

50 Como se usan en el presente documento, las expresiones "hidrocarbilo", "radical hidrocarbilo" o "grupo hidrocarbilo" se refieren a radicales lineales o cíclicos, alifáticos, olefínicos, acetilénicos y arílicos (aromáticos) que comprenden hidrógeno y carbono y que son deficientes en un hidrógeno.

Como se usan en el presente documento, un "radical alquilo" incluye radicales de parafina lineales, ramificados y cíclicos que carecen de un radical hidrógeno; algunos ejemplos no limitantes incluyen radicales metilo ($-CH_3$) y etilo ($-CH_2CH_3$). La expresión "radical alqueno" se refiere a hidrocarburos lineales, ramificados y cíclicos que contienen al

55 menos un doble enlace carbono-carbono que carece de un radical hidrógeno.

Como se usan en el presente documento, el término grupo "arilo" incluye radicales fenilo, naftilo, piridilo y otros radicales cuyas moléculas tienen una estructura de anillo aromático; algunos ejemplos no limitantes incluyen naftileno, fenantreno y antraceno. Un grupo "arilalquilo" es un alquilo que tiene un grupo arilo que cuelga del mismo; algunos

60 ejemplos no limitantes incluyen bencilo, fenetilo y tolilmetilo; un "alquilario" es un grupo arilo que tiene uno o más grupos alquilo que cuelgan del mismo; algunos ejemplos no limitantes incluyen tolilo, xililo, mesitilo y cumilo.

Como se usan en el presente documento, el término "heteroátomo" incluye cualquier átomo distinto de carbono e hidrógeno que puede unirse a carbono. Un "grupo que contiene heteroátomos" es un radical hidrocarbonado que contiene un heteroátomo y puede contener uno o más de los mismos heteroátomos o diferentes. En una realización,

65

un grupo que contiene heteroátomo es un grupo hidrocarbilo que contiene de 1 a 3 átomos seleccionados entre el grupo que consiste en boro, aluminio, silicio, germanio, nitrógeno, fósforo, oxígeno y azufre. Algunos ejemplos no limitantes de grupos que contienen heteroátomos incluyen radicales de iminas, aminas, óxidos, fosfinas, éteres, cetonas, oxoazolininas heterocíclicas, oxazolininas, tioéteres y similares. El término "heterocíclico" se refiere a sistemas

5 cíclicos que tienen una cadena principal de carbono que comprende de 1 a 3 átomos seleccionados entre el grupo que consiste en boro, aluminio, silicio, germanio, nitrógeno, fósforo, oxígeno y azufre.

Como se usa en el presente documento, la expresión "sin sustituir" significa que los radicales hidrógeno están unidos al grupo molecular que sigue al término sin sustituir. El término "sustituido" significa que el grupo que sigue a este

10 término posee uno o más restos que han remplazado uno o más radicales hidrógeno en cualquier posición dentro del grupo; algunos ejemplos no limitantes de restos incluyen radicales halógeno (F, Cl, Br), grupos hidroxilo, grupos carbonilo, grupos carboxilo, grupos amina, grupos fosfina, grupos alcoxi, grupos fenilo, grupos naftilo, grupos alquilo C₁ a C₁₀, grupos alqueno C₂ a C₁₀ y combinaciones de los mismos. Algunos ejemplos no limitantes de alquilos y arilos

15 sustituidos incluyen: radicales acilo, radicales alquilamino, radicales alcoxi, radicales ariloxi, radicales alquiltio, radicales dialquilamino, radicales alcoxycarbonilo, radicales ariloxycarbonilo, radicales carbomoilo, radicales de alquilo y dialquil-carbomoilo, radicales aciloxi, radicales acilamino, radicales arilamino y combinaciones de los mismos.

En el presente documento, el término "R1" y su forma en superíndice "R¹" se refiere a un primer reactor en un proceso de polimerización en solución continuo; entendiéndose que R1 es diferente de forma distintiva del símbolo R¹; el último

20 se usa en fórmulas químicas, por ejemplo, representando un grupo hidrocarbilo. De manera similar, el término "R2" y su forma en superíndice "R²" se refieren a un segundo reactor, y; el término "R3" y su forma en superíndice "R³" se refiere a un tercer reactor.

Como se usan en el presente documento, el término "oligómeros" se refiere a un polímero de etileno de bajo peso molecular, por ejemplo, un polímero de etileno con un peso molecular promedio en peso (Mw) de aproximadamente 2000 a 3000 Dalton. Otros términos habitualmente usados para los oligómeros incluyen "cera" o "grasa". Como se

25 usan en el presente documento, la expresión "impurezas de productos finales ligeros" se refiere a compuestos químicos con puntos de ebullición relativamente bajos que pueden estar presentes en los diversos recipientes y corrientes del proceso dentro de un proceso de polimerización en solución continuo; algunos ejemplos no limitantes

30 incluyen, metano, etano, propano, butano, nitrógeno, CO₂, cloroetano, HCl, etc.

Catalizadores

Las formulaciones de catalizadores organometálicos que son eficaces en la polimerización de olefinas son bien conocidos en la técnica. En las realizaciones divulgadas en el presente documento, se emplea al menos dos

35 formulaciones de catalizadores en un proceso de polimerización en solución continuo. Una de las formulaciones de catalizador comprende al menos una formulación de catalizador de sitio único que produce un primer interpolímero de etileno homogéneo. La otra formulación de catalizador comprende al menos una formulación de catalizador heterogénea que produce un segundo interpolímero de etileno heterogéneo. Opcionalmente, se puede producir un

40 tercer interpolímero de etileno usando la formulación de catalizador heterogénea que se usó para producir el segundo interpolímero de etileno o se puede usar una formulación de catalizador heterogénea diferente para producir el tercer interpolímero de etileno. En el proceso de solución continuo, el al menos un interpolímero de etileno homogéneo y el al menos un interpolímero de etileno heterogéneo se mezclan en solución y se produce un producto de interpolímero de etileno.

Formulación de catalizador de sitio único

Los componentes catalizadores que componen la formulación de catalizador de sitio único no están particularmente limitados, es decir, puede usarse una amplia diversidad de componentes catalizadores. La formulación de catalizador

50 de sitio único comprende los siguientes tres o cuatro componentes: un complejo ligando-metal voluminoso; un cocatalizador de alumoxano; un activador iónico de boro y opcionalmente un fenol impedido. En la presente divulgación, por ejemplo, en las Tablas 1A a 4C, la expresión "componente (i)" se refiere al complejo de ligando-metal voluminoso, la expresión "componente (ii)" se refiere al cocatalizador de alumoxano, la expresión "componente (iii)" se refiere al activador iónico de boro, y; la expresión "componente (iv)" se refiere al fenol impedido opcional.

Se representan algunos ejemplos no limitantes de componente (a) mediante la fórmula (I):



en donde (L^A) representa un ligando voluminoso; M representa un átomo metálico; PI representa un ligando de fosfinimina; Q representa un grupo saliente; a es 1; b es 1; (a+b) = 2; n es 1 o 2, y; la suma de (a+b+n) es igual a la valencia del metal M.

El ligando voluminoso L^A en la fórmula (I) se selecciona entre el grupo que consiste en ligandos de ciclopentadienilo

65 sustituido o sin sustituir o ligandos de tipo ciclopentadienilo, ligandos de indenilo sustituidos o sin sustituir, ligandos de fluorenilo sustituidos o sin sustituir.

El metal M en la fórmula (I) es titanio, circonio o hafnio.

El ligando de fosfinimina, PI, se define por la fórmula (II):

5



en donde los grupos RP se seleccionan independientemente entre: un átomo de hidrógeno; un átomo de halógeno; radicales hidrocarbilo C₁₋₂₀ que están sin sustituir o sustituidos con uno o más átomos de halógeno; un radical alcoxi C₁₋₈; un radical arilo C₆₋₁₀; un radical ariloxi C₆₋₁₀; un radical amido; un radical sililo de fórmula -Si(R^s)₃, en donde los grupos R^s se seleccionan independientemente entre, un átomo de hidrógeno, un radical alquilo o alcoxi C₁₋₈, un radical arilo C₆₋₁₀, un radical ariloxi C₆₋₁₀ o un radical germanilo de fórmula -Ge(R^G)₃, en donde los grupos R^G se definen como R^s se define en este párrafo.

10

15

El grupo saliente Q es un ligando que puede extraerse de la fórmula (I) formando una especie de catalizador capaz de polimerizar una o más olefinas. Un término equivalente para Q es un "ligando activable", es decir, equivalente a la expresión "grupo saliente". En algunas realizaciones, Q es un ligando lábil monoaniónico que tiene un enlace sigma a M. Dependiendo del estado de oxidación del metal, el valor de n es 1 o 2, de manera que la fórmula (I) representa un complejo ligando-metal voluminoso neutro. Algunos ejemplos de ligandos Q incluyen un átomo de hidrógeno, halógenos, radicales hidrocarbilo C₁₋₁₀, radicales alcoxi C₁₋₁₀, radicales óxido de arilo C₅₋₁₀; estos radicales pueden ser lineales, ramificados o cíclicos o estar sustituidos adicionalmente por átomos de halógeno, radicales alquilo C₁₋₁₈, radicales alcoxi C₁₋₈, radicales arilo o ariloxi C₆₋₁₀.

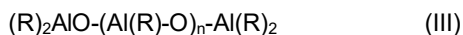
20

25

Otras realizaciones del componente (i) de la formulación del catalizador de sitio único incluyen isómeros estructurales, ópticos o enantioméricos (isómeros meso y racémicos) y mezclas de los mismos de los complejos ligando-metal voluminosos descritos en la fórmula (I) anterior.

El segundo componente catalizador de sitio único, el componente (ii), es un cocatalizador de alumoxano que activa el componente (i) a un complejo catiónico. Un término equivalente para "alumoxano" es "aluminoxano"; aunque la estructura exacta de este cocatalizador es incierta, los expertos en la materia objeto en general están de acuerdo en que es una especie oligomérica que contiene unidades repetitivas de la fórmula general (III):

30



35

donde los grupos R pueden ser radicales hidrocarbilo lineales, ramificados o cíclicos iguales o diferentes que contienen de 1 a 20 átomos de carbono y n es de 0 a aproximadamente 50. Un ejemplo no limitante de un alumoxano es aluminoxano de metilo (o MAO) en donde cada grupo R en la fórmula (III) es un radical metilo.

40

El tercer componente catalizador (iii) de la formación de catalizador de sitio único es un activador iónico de boro. En general, los activadores iónicos están compuestos de un catión y un anión voluminoso; en donde el último es sustancialmente no coordinante. Algunos ejemplos no limitantes de activadores iónicos son activadores iónicos de boro que se coordinan con cuatro ligandos unidos al átomo de boro. Algunos ejemplos no limitantes de activadores iónicos de boro incluyen las siguientes fórmulas (IV) y (V) mostradas a continuación;

45



donde B representa un átomo de boro, R⁵ es un hidrocarbilo aromático (por ejemplo, catión de trifenil metilo) y cada R⁷ se selecciona independientemente de radicales fenilo que están sin sustituir o sustituidos con 3 a 5 sustituyentes seleccionados de átomos de flúor, alquilo C₁₋₄ o radicales alcoxi que están sin sustituir o sustituidos con átomos de flúor; y un radical de fórmula -Si(R⁹)₃, donde cada R⁹ se selecciona independientemente entre átomos de hidrógeno y radicales alquilo C₁₋₄ y; compuestos de fórmula (V);

50



55

donde B es un átomo de boro, H es un átomo de hidrógeno, Z es un átomo de nitrógeno o fósforo, t es 2 o 3 y R⁸ se selecciona entre radicales alquilo C₁₋₈, radicales fenilo que están sin sustituir o sustituidos con hasta tres radicales alquilo C₁₋₄ o un R⁸ tomado junto con el átomo de nitrógeno puede formar un radical anilinio y R⁷ es como se ha definido anteriormente en la fórmula (IV).

60

En ambas fórmulas (IV) y (V), un ejemplo no limitante de R⁷ es un radical pentafluorofenilo. En general, los activadores iónicos de boro pueden describirse como sales de tetra(perfluorofenil)boro; algunos ejemplos no limitantes incluyen sales de anilinio, carbonio, oxonio, fosfonio y sulfonio de tetra(perfluorofenil)boro con anilinio y tritilo (o trifenilmetilio). Algunos ejemplos no limitantes adicionales de activadores iónicos de boro incluyen: tetra(fenil)boro de trietilamonio, tetra(fenil)boro de tripropilamonio, tetra(fenil)boro de tri(n-butil)amonio, tetra(p-tolil)boro de trimetilamonio, tetra(o-tolil)boro de trimetilamonio, tetra(pentafluorofenil)boro de tributilamonio, tetra(o,p-dimetilfenil)boro de tripropilamonio, tetra(m,m-dimetilfenil)boro de tributilamonio, tetra(p-trifluorometilfenil)boro de tributilamonio, tetra(pentafluorofenil)boro

65

- de tributilamonio, tetra(o-tolil)boro de tri(n-butil)amonio, tetra(fenil)boro de N,N-dimetilanilinio, tetra(fenil)boro de N,N-dietilanilinio, tetra(fenil)n-butilboro de N,N-dietilanilinio, tetra(fenil)boro de N,N-2,4,6-pentametilanilinio, tetra(pentafluorofenil)boro de di-(isopropil)amonio, tetra(fenil)boro de dicitclohexilamonio, tetra(fenil)boro de trifenilfosfonio, tetra(fenil)boro de tri(metilfenil)fosfonio, tetra(fenil)boro de tri(dimetilfenil)fosfonio, tetraquispentafluorofenil borato de tropilio, tetraquispentafluorofenil borato de trifenilmetilio, borato de benceno(diazonio)tetraquispentafluorofenilo, tetraquis(2,3,5,6-tetrafluorofenil)borato de tropilio, tetraquis(2,3,5,6-tetrafluorofenil)borato de trifenilmetilio, tetraquis(3,4,5-trifluorofenil)borato de benceno (diazonio), tetraquis(3,4,5-trifluorofenil)borato de tropilio, tetraquis(3,4,5-trifluorofenil)borato de benceno (diazonio), tetraquis(1,2,2-trifluoroetenil)borato de tropilio, tetraquis(1,2,2-trifluoroetenil)borato de trifenilmetilio, tetraquis(1,2,2-trifluorofenil)borato de benceno (diazonio), tetraquis(2,3,4,5-tetrafluorofenil)borato de tropilio, tetraquis(2,3,4,5-tetrafluorofenil)borato de trifenilmetilio y tetraquis(2,3,4,5-tetrafluorofenil)borato de benceno (diazonio). Algunos activadores iónicos de boro comerciales fácilmente disponibles incluyen tetraquispentafluorofenil borato de N,N-dimetilaluminio y tetraquispentafluorofenil borato de trifenilmetilio.
- El cuarto componente de catalizador opcional de la formación de catalizador de sitio único es un fenol impedido, componente (iv). Algunos ejemplos no limitantes de fenoles impedidos incluyen antioxidantes fenólicos butilados, hidroxitolueno butilado, 2,4-di-terc-butil-6-etil fenol, 4,4'-metilenbis (2,6-di-terc-butilfenol), 1,3, 5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)benceno y propionato de octadecil-3-(3',5'-di-terc-butil-4'-hidroxifenilo).

- Para producir una formulación de catalizador de sitio único activo, se optimizan la cantidad y las relaciones molares de los tres o cuatro componentes, (i) a (iv) como se describe a continuación.

Formulaciones de catalizadores heterogéneos

- Los expertos en la técnica conocen bien una serie de formulaciones de catalizadores heterogéneos, que incluyen, como ejemplos no limitantes, formulaciones de catalizadores de cromo y Ziegler-Natta.

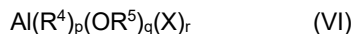
- En la presente divulgación, se describen realizaciones donde se utiliza una formulación de catalizador de Ziegler-Natta en línea y una formulación de catalizador de Ziegler-Natta por lotes. La expresión "formulación de catalizador de Ziegler-Natta en línea" se refiere a la síntesis continua de una pequeña cantidad de catalizador de Ziegler-Natta activo y la inyección inmediata de este catalizador en al menos un reactor de funcionamiento continuo, en donde el catalizador polimeriza el etileno y una o más α -olefinas opcionales para formar un interpolímero de etileno. Las expresiones "formulación de catalizador de Ziegler-Natta discontinua" o "procatalizador de Ziegler-Natta discontinuo" se refiere a la síntesis de una cantidad mucho mayor de catalizador o procatalizador en uno o más recipientes de mezcla que son externos a, o están aislados de, los procesos de polimerización en solución de funcionamiento continuo. Una vez preparada, la formulación de catalizador de Ziegler-Natta por lotes, o procatalizador de Ziegler-Natta por lotes, se transfiere a un depósito de almacenamiento de catalizador. El término "procatalizador" se refiere a una formulación de catalizador inactivo (inactivo con respecto a la polimerización de etileno); el procatalizador se convierte en un catalizador activo añadiendo un cocatalizador de alquil aluminio. Según sea necesario, el procatalizador se bombea desde el depósito de almacenamiento hasta al menos un reactor de funcionamiento continuo, en donde un catalizador activo polimeriza el etileno y una o más α -olefinas opcionales para formar un interpolímero de etileno. El procatalizador puede convertirse en un catalizador activo en el reactor o externo al reactor.

- Puede usarse una amplia diversidad de compuestos químicos para sintetizar una formulación de catalizador de Ziegler-Natta activo. Lo siguiente diversos compuestos químicos que pueden combinarse para producir una formulación de catalizador de Ziegler-Natta activo. Los expertos en la materia entenderán que las realizaciones de esta divulgación no se limitan al compuesto químico específico desvelado.

- Una formulación de catalizador de Ziegler-Natta activo puede formarse a partir de: un compuesto de magnesio, un compuesto de cloruro, un compuesto metálico, un cocatalizador de alquil aluminio y un alquilo de aluminio. En la presente divulgación, por ejemplo, en las Tablas 1A a 4C, la expresión "componente (v)" equivale al compuesto de magnesio, la expresión "componente (vi)" equivale al compuesto de cloruro, la expresión "componente (vii)" equivale al compuesto metálico, la expresión "componente (viii)" equivale al co-catalizador de alquil aluminio y la expresión "componente (ix)" equivale al alquil aluminio. Como apreciarán los expertos en la materia, las formulaciones de catalizadores de Ziegler-Natta pueden contener componentes adicionales; un ejemplo no limitante de un componente adicional es un donador de electrones, por ejemplo, aminas o éteres.

- Un ejemplo no limitante de una formulación de catalizador de Ziegler-Natta en línea (o por lotes) activo puede prepararse de la siguiente manera. En la primera etapa, se hace reaccionar una solución de un compuesto de magnesio (componente (v)) con una solución del compuesto de cloro (componente (vi)) para formar un soporte de cloruro de magnesio suspendido en solución. Algunos ejemplos no limitantes de compuestos de magnesio incluyen $Mg(R^1)_2$; en donde los grupos R^1 pueden ser radicales hidrocarbilo lineales, ramificados o cíclicos iguales o diferentes que contienen de 1 a 10 átomos de carbono. Algunos ejemplos no limitantes de compuestos de cloro incluyen R^2Cl ; en donde R^2 representa un átomo de hidrógeno o un radical hidrocarbilo lineal, ramificado o cíclico que contiene de 1 a 10 átomos de carbono. En la primera etapa, la solución de compuesto de magnesio también puede contener un alquilaluminio (componente (ix)). Algunos ejemplos no limitantes de alquil aluminio incluye $Al(R^3)_3$, en donde los grupos

R^3 pueden ser radicales hidrocarbilo lineales, ramificados o cíclicos iguales o diferentes que contienen de 1 a 10 átomos de carbono. En la segunda etapa, se añade una solución del compuesto metálico (componente (vii)) a la solución de cloruro de magnesio y el compuesto metálico está soportado sobre el cloruro de magnesio. Algunos ejemplos no limitantes de compuestos metálicos adecuados incluyen $M(X)_n$ o $MO(X)_n$, donde M representa un metal seleccionado entre titanio, circonio y hafnio; O representa oxígeno, y; X representa cloro o bromo; n es un número entero que satisface el estado de oxidación del metal. En la tercera etapa, se añade una solución de un cocatalizador de alquil aluminio (componente (viii)) al compuesto metálico soportado sobre el cloruro de magnesio. Son adecuados una gran variedad de cocatalizadores de alquilaluminio, expresados mediante la fórmula (VI):



en donde los grupos R^4 pueden ser grupos hidrocarbilo iguales o diferentes, que tienen de 1 a 10 átomos de carbono; los grupos OR^5 pueden ser grupos alcoxi o ariloxi iguales o diferentes, en donde R^5 es un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono unidos a oxígeno; X es cloruro o bromuro, y; $(p+q+r) = 3$, con la condición de que p sea mayor de 0. Algunos ejemplos no limitantes de cocatalizadores de alquilaluminio habitualmente usados incluyen trimetilaluminio, trietilaluminio, tributilaluminio, metóxido de dimetilaluminio, etóxido de dietilaluminio, butóxido de dibutilaluminio, cloruro o bromuro de dimetilaluminio, cloruro o bromuro de dietilaluminio, cloruro o bromuro de dibutilaluminio y dicloruro o dibromuro de dibutilaluminio.

El proceso descrito en el párrafo anterior, para sintetizar una formulación de catalizador de Ziegler-Natta en línea activo, puede realizarse en una diversidad de disolventes; algunos ejemplos no limitantes de disolventes incluyen alcanos C_5 a C_{12} lineales o ramificados o mezclas de los mismos.

Para producir una formulación de catalizador activo de Ziegler-Natta en línea, la cantidad y las relaciones molares de los cinco componentes, (v) a (ix), se optimizan como se describe a continuación.

En el presente documento se describen formulaciones de catalizador heterogéneo que incluyen formulaciones donde el "compuesto metálico" es un compuesto de cromo; algunos ejemplos no limitantes incluyen cromato de sililo, óxido de cromo y cromoceno. En algunas realizaciones, el compuesto de cromo está soportado sobre un óxido metálico como sílice o alúmina. Las formulaciones de catalizadores heterogéneos que contienen cromo también pueden incluir cocatalizadores; algunos ejemplos no limitantes de cocatalizadores incluyen trietilaluminio, compuestos de alquilaluminóxano y dialcoxialquilaluminio y similares.

Proceso de polimerización en solución: Formulación de catalizador heterogénea en línea

Las realizaciones del proceso de polimerización en solución continuo que tienen una velocidad de producción aumentada se muestran en las Figuras 1 y 2. Las Figuras 1 y 2 son únicamente ejemplos y no deben interpretarse como limitantes. En la Figura 3 se muestra un proceso comparativo de polimerización en solución continuo, el Proceso A.

En una realización del proceso de polimerización en solución continuo, se añaden continuamente al reactor el disolvente del proceso, el o los monómeros y una formulación de catalizador, en donde se forma en solución el interpolímero de etileno deseado. En la Figura 1, un disolvente 1 del proceso, etileno 2 y α -olefina 3 opcional se combinan para producir la corriente de alimentación del reactor RF1 que entra en el reactor 11a. En la Figura 1, las corrientes opcionales, o realizaciones opcionales, se indican con líneas de puntos. No es particularmente importante que se forme la corriente RF1 de alimentación del reactor combinada; es decir, las corrientes de alimentación del reactor se pueden combinar en todas las combinaciones posibles, incluida una realización en la que las corrientes 1 a 3 se inyectan independientemente en el reactor 11a. Opcionalmente, se puede inyectar hidrógeno en el reactor 11a a través de la corriente 4; generalmente se añade hidrógeno para controlar el peso molecular del primer interpolímero de etileno producido en el reactor 11a. El reactor 11a se agita continuamente agitando el conjunto 11b que incluye un motor externo al reactor y un agitador dentro del reactor. En la técnica, dicho reactor se denomina con frecuencia un CSTR (reactor de tanque agitado continuo).

Se inyecta una formulación de catalizador de sitio único en el reactor 11a a través de la corriente 5e. Las corrientes 5d, 5c, 5b y opcionalmente 5a del componente catalizador de sitio único se refieren al activador iónico de boro (componente (iii)), el complejo de ligando-metal voluminoso (componente (i)), el cocatalizador de alumoxano (componente (ii)) y fenol impedido opcional (componente (iv)), respectivamente. Las corrientes del componente de catalizador de sitio único se pueden disponer en todas las posibles configuraciones, incluida una realización donde las corrientes 5a a 5d se inyectan independientemente en el reactor 11a. Cada componente de catalizador de sitio único se disuelve en un disolvente de componente de catalizador. Los disolventes de componentes de catalizador, para el componente (i) al (iv), pueden ser iguales o diferentes. Los disolventes de los componentes del catalizador se seleccionan de manera que la combinación de los componentes del catalizador no produzca un precipitado en ninguna corriente de proceso; por ejemplo, precipitación de un componente catalizador de sitio único en la corriente 5e. La optimización de la formulación del catalizador de sitio único se describe a continuación.

El reactor 11a produce una primera corriente de salida, corriente 11c, que contiene el primer interpolímero de etileno

disuelto en el disolvente del proceso, así como etileno sin reaccionar, α -olefinas sin reaccionar (si están presentes), hidrógeno sin reaccionar (si está presente), catalizador activo de sitio único, catalizador de sitio único desactivado, componentes del catalizador residuales y otras impurezas (si están presentes). Los intervalos de índice de fusión y los intervalos de densidad del primer interpolímero de etileno producido se describen a continuación.

5 El proceso de polimerización en solución continuo mostrado en la Figura 1 incluye la realización donde los reactores 11a y 12a pueden funcionar en modo en serie. En el modo en serie, el 100 % de la corriente 11c (la primera corriente de salida) pasa a través del controlador de la corriente 11d formando la corriente 11e que entra en el reactor 12a. También se muestra en la Figura 1, aunque no forma parte de la invención, la disposición opcional donde los reactores 10 11a y 12a funcionan en modo paralelo. En modo paralelo, el 100 % de la corriente 11c pasa a través del controlador de flujo 11f, formando la corriente 11g. La corriente 11g se desvía del reactor 12a y se combina con la corriente 12c (la segunda corriente de salida) formando la corriente 12d (la tercera corriente de salida).

15 Se inyectan nuevas corrientes de alimentación del reactor en el reactor 12a; un disolvente 6 del proceso, etileno 7 y α -olefina opcional 8 se combinan para producir la corriente de alimentación del reactor RF2. No es importante que se forme la corriente RF2; es decir, las corrientes de alimentación del reactor se pueden combinar en todas las combinaciones posibles, lo que incluye inyectar independientemente cada corriente en el reactor. Opcionalmente, se puede inyectar hidrógeno en el reactor 12a a través de la corriente 9 para controlar el peso molecular del segundo interpolímero de etileno. El reactor 12a se agita continuamente agitando el conjunto 12b que incluye un motor externo 20 al reactor y un agitador dentro del reactor.

Se inyecta una formulación de catalizador heterogéneo en línea en el reactor 12a a través de la corriente 10f y se forma un segundo interpolímero de etileno en el reactor 12a. Los componentes que comprenden la formulación de catalizador heterogéneo en línea se introducen a través de las corrientes 10a, 10b, 10c y 10d. Un primer conjunto 25 catalizador heterogéneo, definido por los conductos y controladores de flujo asociados con las corrientes 10a-10h, funciona como se describe a continuación. En el caso de un catalizador de Ziegler-Natta, el primer conjunto de catalizador heterogéneo produce una formulación de catalizador de Ziegler-Natta en línea eficiente al optimizar las siguientes relaciones molares: (alquilaluminio)/(compuesto de magnesio) o (ix)/(v); (compuesto de cloruro)/(compuesto de magnesio) o (vi)/(v); (cocatalizador de alquilaluminio)/(compuesto metálico) o (viii)/(vii), y; 30 (alquilaluminio)/(compuesto metálico) o (ix)/(vii); así como el tiempo en que estos compuestos tienen que reaccionar y equilibrarse.

La corriente 10a (la corriente S1 en las reivindicaciones) contiene una mezcla binaria de un compuesto de magnesio, componente (v) y un alquilo de aluminio, componente (ix), en el disolvente del proceso. El límite superior en la relación 35 molar de (alquilaluminio)/(compuesto de magnesio) en la corriente 10a puede ser de aproximadamente 70, en algunos casos aproximadamente 50 y en otros casos aproximadamente 30. El límite inferior en la relación molar de (aluminio alquilo)/(compuesto de magnesio) puede ser aproximadamente 3,0, en algunos casos aproximadamente 5,0 y en otros casos aproximadamente 10. La corriente 10b (corriente S2 en las reivindicaciones) contiene una solución de un compuesto de cloruro, componente (vi), en el disolvente del proceso. La corriente 10b se combina con la corriente 10a 40 y la mezcla de las corrientes 10a y 10b produce un soporte de catalizador de cloruro de magnesio. Para producir un catalizador de Ziegler-Natta en línea eficiente (eficiente en la polimerización de olefinas), se optimiza la relación molar (compuesto de cloruro)/(compuesto de magnesio). El límite superior en la relación molar de (compuesto de cloro)/(compuesto de magnesio) puede ser de aproximadamente 4, en algunos casos aproximadamente 3,5 y en otros casos aproximadamente 3,0. El límite inferior en la relación molar de (compuesto de cloro)/(compuesto de magnesio) 45 puede ser de aproximadamente 1,0, en algunos casos aproximadamente 1,5 y en otros casos aproximadamente 1,9. Se controla el tiempo entre la adición del compuesto de cloruro y la adición del compuesto metálico (componente (vii)) a través de la corriente 10c (corriente S3 en las realizaciones); en lo sucesivo HUT-1 (el primer tiempo de retención). HUT-1 es el tiempo para que las corrientes 10a (corriente S1 en las reivindicaciones) y 10b (corriente S2 en las reivindicaciones) se equilibren y formen un soporte de cloruro de magnesio. El límite superior en HUT-1 puede ser de 50 aproximadamente 70 segundos, en algunos casos aproximadamente 60 segundos y en otros casos aproximadamente 50 segundos. El límite inferior en HUT-1 puede ser aproximadamente 5 segundos, en algunos casos aproximadamente 10 segundos y, en otros casos, aproximadamente 20 segundos. HUT-1 se controla ajustando la longitud del conducto entre el puerto de inyección de la corriente 10b y el puerto de inyección de la corriente 10c, así como controlando los caudales de las corrientes 10a y 10b. Se controla el tiempo entre la adición del componente (vii) y la adición del 55 cocatalizador de alquilaluminio, componente (viii), a través de la corriente 10d (corriente S4 en las reivindicaciones); en lo sucesivo HUT-2 (el segundo tiempo de retención). HUT-2 es el tiempo para que el soporte de cloruro de magnesio y la corriente 10c reaccionen y se equilibren. El límite superior en HUT-2 puede ser de aproximadamente 50 segundos, en algunos casos aproximadamente 35 segundos y en otros casos aproximadamente 25 segundos. El límite inferior en HUT-2 puede ser aproximadamente 2 segundos, en algunos casos aproximadamente 6 segundos y, en otros 60 casos, aproximadamente 10 segundos. HUT-2 se controla ajustando la longitud del conducto entre el puerto de inyección de la corriente 10c y el puerto de inyección de la corriente 10d, así como controlando los caudales de las corrientes 10a, 10b y 10c. La cantidad de cocatalizador de alquilaluminio añadida se optimiza para producir un catalizador eficaz; esto se logra ajustando la relación molar (cocatalizador de alquilaluminio)/(compuesto metálico), o la relación molar (viii)/(vii). El límite superior en la relación molar de (cocatalizador de alquilaluminio)/(compuesto de 65 metálico) puede ser aproximadamente 10, en algunos casos aproximadamente 7,5 y en otros casos aproximadamente 6,0. El límite inferior en la relación molar de (cocatalizador de alquilaluminio)/(compuesto metálico) puede ser 0, en

algunos casos aproximadamente 1,0 y en otros casos aproximadamente 2,0. Además, se controla el tiempo entre la adición del cocatalizador de alquilaluminio (corriente S4 en las reivindicaciones) y la inyección de la formulación de catalizador de Ziegler-Natta en línea en el reactor 12a; en adelante HUT-3 (el tercer tiempo de retención). HUT-3 es el momento para que la corriente 10d se entremezcle y se equilibre para formar la formulación del catalizador de Ziegler-Natta en línea. El límite superior en HUT-3 puede ser de aproximadamente 15 segundos, en algunos casos aproximadamente 10 segundos y en otros casos aproximadamente 8 segundos. El límite inferior en HUT-3 puede ser aproximadamente 0,5 segundos, en algunos casos aproximadamente 1 segundos y, en otros casos, aproximadamente 2 segundos. HUT-3 se controla ajustando la longitud del conducto entre el puerto de inyección de la corriente 10d y el puerto de inyección del catalizador en el reactor 12a, y controlando los caudales de las corrientes 10a a 10d. Como se muestra en la Figura 1, opcionalmente, el 100 % de la corriente 10d, el cocatalizador de alquilaluminio, puede inyectarse directamente en el reactor 12a a través de la corriente 10h. Opcionalmente, una porción de la corriente 10d puede inyectarse directamente en el reactor 12a a través de la corriente 10h y la porción restante de la corriente 10d puede inyectarse en el reactor 12a a través de la corriente 10f.

Como se ha indicado anteriormente, un término equivalente para el reactor 12a es "R2". La cantidad de formulación de catalizador heterogénea en línea añadida a R2 se expresa como las partes por millón (ppm) de compuesto metálico (componente (vii)) en la solución del reactor, en adelante "R2 (vii) (ppm)". El límite superior en R2 (vii) (ppm) puede ser aproximadamente 10 ppm, en algunos casos aproximadamente 8 ppm y, en otros casos, aproximadamente 6 ppm. El límite inferior en R2 (vii) (ppm) en algunos casos puede ser aproximadamente 0,5 ppm, en otros casos aproximadamente 1 ppm y en otros casos más aproximadamente 2 ppm. La relación molar (alquilaluminio)/(compuesto metálico) en el reactor 12a, o la relación molar (ix)/(vii), también se controla. El límite superior en la relación molar de (alquilaluminio)/(compuesto metálico) en el reactor puede ser aproximadamente 2, en algunos casos aproximadamente 1,5 y en otros casos aproximadamente 1,0. El límite inferior en la relación molar de (alquilaluminio)/(compuesto metálico) puede ser aproximadamente 0,05, en algunos casos aproximadamente 0,075 y en otros casos aproximadamente 0,1.

Cualquier combinación de las corrientes empleadas para preparar y suministrar la formulación de catalizador heterogénea en línea a R2 se puede calentar o enfriar, es decir, las corrientes 10a a 10h (incluida la corriente 10g (suministro de R3 opcional) que se describe a continuación); en algunos casos, el límite superior de temperatura de las corrientes 10a a 10g puede ser de aproximadamente 90 °C, en otros casos aproximadamente 80 °C y en otros casos más aproximadamente 70 °C y; en algunos casos, el límite de temperatura inferior puede ser de aproximadamente 20 °C; en otros casos aproximadamente 35 °C y en otros casos más aproximadamente 50 °C.

La inyección de la formulación de catalizador heterogéneo en línea en el reactor 12a produce un segundo interpolímero de etileno y una segunda corriente de salida 12c.

Cuando los reactores 11a y 12a funcionan en un modo en serie, la segunda corriente de salida 12c contiene el segundo interpolímero de etileno y el primer interpolímero de etileno disueltos en el disolvente del proceso; así como etileno sin reaccionar, α -olefinas sin reaccionar (si están presentes), hidrógeno sin reaccionar (si está presente), catalizadores activos, catalizadores desactivados, componentes del catalizador y otras impurezas (si están presentes). Opcionalmente, la segunda corriente de salida 12c se desactiva añadiendo un desactivador A de catalizador del tanque 18A del desactivador del catalizador formando una solución A desactivada, corriente 12e; en este caso, La Figura 1 muestra por defecto un proceso de solución de reactor dual. Si la segunda corriente de salida 12c no está desactivada, la segunda corriente de salida entra en el reactor tubular 17. El desactivador de catalizador A se analiza a continuación.

La expresión "reactor tubular" pretende expresar su significado convencional, a saber, un simple tubo; en donde la relación longitud/diámetro (L/D) es al menos 10/1. Opcionalmente, una o más de las siguientes corrientes de alimentación del reactor pueden inyectarse en el reactor tubular 17; un disolvente 13 del proceso, etileno 14 y α -olefina 15. Como se muestra en la Figura 1, las corrientes 13, 14 y 15 pueden combinarse formando la corriente de alimentación del reactor RF3 y esta última se inyecta en el reactor 17. No es particularmente importante que se forme la corriente RF3; es decir, las corrientes de alimentación del reactor se pueden combinar en todas las combinaciones posibles. Opcionalmente, se puede inyectar hidrógeno en el reactor 17 a través de la corriente 16. Opcionalmente, la formulación de catalizador heterogéneo en línea puede inyectarse en el reactor 17 mediante una corriente 10g de catalizador; es decir, una porción del catalizador heterogéneo en línea entra en el reactor 12a a través de la corriente 10f y la porción restante del catalizador heterogéneo en línea entra en el reactor 17 a través de la corriente 10g.

La Figura 1 muestra una realización adicional en la que el reactor 17 se alimenta con una segunda formulación de catalizador heterogénea producida en un segundo conjunto de catalizador heterogéneo. El segundo conjunto de catalizador heterogéneo se refiere a la combinación de conductos y controladores de flujo que incluyen las corrientes 34a - 34e y 34h. La composición química de la primera y segunda formulaciones de catalizador heterogéneas puede ser la misma o diferente. En el caso de un catalizador de Ziegler-Natta, el segundo conjunto de catalizador heterogéneo produce una segunda formulación de catalizador de Ziegler-Natta en línea. Por ejemplo, los componentes del catalizador ((v) a (ix)), las relaciones molares y los tiempos de retención pueden diferir en el primer y segundo conjuntos heterogéneos de catalizador. En relación con el primer conjunto de catalizador heterogéneo, el segundo conjunto de catalizador heterogéneo se opera de manera similar, es decir, el segundo conjunto de catalizador heterogéneo genera un catalizador eficiente optimizando los tiempos de retención y las siguientes relaciones molares:

- (alquilaluminio)/(compuesto de magnesio), (compuesto de cloruro)/(compuesto de magnesio), (cocatalizador de alquilaluminio)/(compuesto metálico y (alquilaluminio)/(compuesto metálico). Para que quede claro: la corriente 34a contiene una mezcla binaria de compuesto de magnesio (componente (v)) y alquilo de aluminio (componente (ix)) en el disolvente del proceso; la corriente 34b contiene un compuesto de cloruro (componente (vi)) en el disolvente del proceso; la corriente 34c contiene un compuesto metálico (componente (vii)) en el disolvente del proceso, y; la corriente 34d contiene un cocatalizador de alquilaluminio (componente (viii)) en el disolvente del proceso. Una vez preparada, el catalizador de Ziegler-Natta en línea se inyecta en el reactor 17 a través de la corriente 34e; opcionalmente, se inyecta cocatalizador adicional de alquilaluminio en el reactor 17 a través de la corriente 34h. Como se muestra en la Figura 1, opcionalmente, el 100 % de la corriente 34d, el cocatalizador de alquilaluminio, puede inyectarse directamente en el reactor 17 a través de la corriente 34h. Opcionalmente, una porción de la corriente 34d puede inyectarse directamente en el reactor 17 a través de la corriente 34h y la porción restante de la corriente 34d puede inyectarse en el reactor 17 a través de la corriente 34e. En la Figura 1, el primer o el segundo conjunto de catalizador heterogéneo suministra el 100 % del catalizador al reactor 17. Cualquier combinación de las corrientes que comprenden el segundo conjunto de catalizador heterogéneo se puede calentar o enfriar, es decir, corrientes 34a-34e y 34h; en algunos casos, el límite superior de temperatura de las corrientes 34a-34e y 34h puede ser de aproximadamente 90 °C, en otros casos aproximadamente 80 °C y en otros casos más aproximadamente 70 °C y; en algunos casos, el límite de temperatura inferior puede ser de aproximadamente 20 °C; en otros casos aproximadamente 35 °C y en otros casos más aproximadamente 50 °C.
- En el reactor 17, se puede formar, o no, un tercer interpolímero de etileno. No se formará un tercer interpolímero de etileno si se añade el desactivador A del catalizador aguas arriba del reactor 17 a través del tanque 18A del desactivador del catalizador. Se formará un tercer interpolímero de etileno si se añade el desactivador B del catalizador aguas abajo del reactor 17 a través del tanque 18B del desactivador del catalizador.
- El tercer interpolímero de etileno opcional producido en el reactor 17 puede formarse usando diversos modos operativos; con la condición de que el desactivador A del catalizador no se añada aguas arriba del reactor 17. Los ejemplos no limitantes de modos operativos incluyen: (a) etileno residual, la α -olefina opcional residual y el catalizador activo residual que entra en el reactor 17 reaccionan para formar el tercer interpolímero de etileno opcional, o; b) disolvente 13 de proceso nuevo, se añaden etileno 14 nuevo y opcionalmente α -olefina 15 nueva al reactor 17 y el catalizador activo residual que entra en el reactor 17 forma el tercer interpolímero de etileno opcional, o; (c) la segunda formulación de catalizador heterogénea en línea nueva se añade al reactor 17 mediante la corriente 10g o la corriente 34e para polimerizar etileno residual y α -olefina opcional residual para formar el tercer interpolímero de etileno opcional, o; (d) disolvente 13 de proceso nuevo, etileno 14, α -olefina 15 opcional y una segunda formulación de catalizador heterogénea en línea nueva (10g o 34e) se añaden al reactor 17 para formar el tercer interpolímero de etileno opcional. Opcionalmente, se puede añadir el 100 % del cocatalizador de alquilaluminio al reactor 17 mediante la corriente 34h, o se puede añadir una porción del cocatalizador de alquilaluminio al reactor 17 mediante la corriente 10g o 34h y la porción restante se añade mediante la corriente 34h. Puede añadirse opcionalmente hidrógeno 16 nuevo para reducir el peso molecular del tercer interpolímero opcional de etileno opcional.
- el reactor 17 produce una tercera corriente de salida 17b que contiene el primer interpolímero de etileno, el segundo interpolímero de etileno y opcionalmente un tercer interpolímero de etileno. Como se muestra en la Figura 1, el desactivador B de catalizador se puede añadir a la tercera corriente de salida 17b a través del tanque de desactivador 18B de catalizador produciendo una solución B desactivada, la corriente 19; con la condición de que no se añada el desactivador B del catalizador si se añadió el desactivador A del catalizador aguas arriba del reactor 17. La solución B desactivada también puede contener etileno sin reaccionar, α -olefina opcional sin reaccionar, hidrógeno opcional sin reaccionar e impurezas si están presentes. Como se ha indicado anteriormente, si se añadió el desactivador A de catalizador, la solución A desactivada (corriente 12e) sale del reactor tubular 17 como se muestra en la Figura 1.
- En la Figura 1, la solución A desactivada (corriente 12e) o B (corriente 19) pasa a través del dispositivo de descenso de presión 20, se añade un intercambiador de calor 21 y un pasivador a través del tanque 22 formando una solución pasivada 23; el pasivador se describe a continuación. La solución pasivada pasa a través del dispositivo 24 de bajada de presión y entra en un primer separador 25 de vapor/líquido. A partir de ahora en el presente documento, "V/L" es equivalente a vapor/líquido. Se forman dos corrientes en el primer separador V/L: una primera corriente de fondo 27 que comprende una solución rica en interpolímeros de etileno y que también contiene etileno residual, α -olefinas opcionales residuales y residuos de catalizador, y; una primera corriente gaseosa de cabeza 26 que comprende etileno, disolvente del proceso, α -olefinas opcionales, hidrógeno opcional, oligómeros e impurezas de productos finales ligeros en el caso de estar presentes.
- La primera corriente de fondo entra en un segundo separador 28 V/L. En el segundo separador de V/L se forman dos corrientes: una segunda corriente de fondo 30 que comprende una solución que es más rica en interpolímero de etileno y más pobre en disolvente de proceso con respecto a la primera corriente de fondo 27, y; una segunda corriente gaseosa de cabeza 29 que comprende disolvente del proceso, α -olefinas opcionales, etileno, oligómeros e impurezas de productos finales ligeros en el caso de estar presentes.
- La segunda corriente inferior 30 fluye en un tercer separador de V/L 31. En el tercer separador de V/L se forman dos corrientes: una corriente 33 de producto que comprende un producto de interpolímero de etileno, residuos de

catalizador desactivados y menos del 5 % en peso de disolvente de proceso residual, y; una tercera corriente gaseosa de cabeza 32 compuesta por esencialmente disolvente del proceso, α -olefinas e impurezas de productos finales ligeros opcionales en el caso de estar presentes.

- 5 La corriente de producto 33 continúa a las operaciones de recuperación de polímero. Ejemplos no limitantes de operaciones de recuperación del polímero incluyen una o más bombas de engranajes, extrusora de un solo tornillo o extrusora de doble tornillo que fuerza el producto de interpolímero de etileno fundido a través de una granuladora. Una extrusora de desvolatilización se puede utilizar para eliminar pequeñas cantidades de disolvente del proceso y α -olefina opcional, si están presentes. Una vez granulado, el producto de interpolímero de etileno solidificado se seca típicamente y se transporta a un silo de producto.

- 10 Las corrientes gaseosas de cabeza primera, segunda y tercera que se muestran en la Figura 1 (corrientes 26, 29 y 32, respectivamente) se envían a una columna de destilación donde el disolvente, el etileno y la α -olefina opcional se separan para reciclarlos, o; el primer, la segunda y tercera corrientes gaseosas de cabeza se reciclan a los reactores, o; una porción de la primera, la segunda y tercera corrientes gaseosas de cabeza se reciclan a los reactores y la porción restante se envía a una columna de destilación.

Proceso de polimerización en solución: Formulación de catalizador heterogénea discontinua

- 20 En la Figura 2 se muestra una realización adicional del proceso en solución continuo, donde se emplean un primer conjunto de catalizador heterogéneo discontinuo (recipientes y corrientes de 60a a 60h) y un segundo conjunto de catalizador heterogéneo discontinuo opcional (recipientes y corrientes de 90a a 90f). En aras de la claridad y para evitar confusiones, muchos de los barcos y corrientes que se muestran en la Figura 2 son equivalentes a los respectivos vasos y corrientes que se muestran en la Figura 1; la equivalencia se indica mediante el uso de una etiqueta consistente en el recipiente o corriente, es decir, el número. Para disipar cualquier duda, con referencia a la
- 25 Figura 2, el disolvente de proceso se inyecta en el reactor CSTR 11a, reactor CSTR 12a y reactor tubular 17 a través de las corrientes 1, 6 y 13. Se inyecta etileno en los reactores 11a, 12a y 17 a través de las corrientes 2, 7 y 14. Se inyecta α -olefina opcional en los reactores 11a, 12a y 17 a través de las corrientes 3, 8 y 15. Se inyecta hidrógeno opcional en los reactores 11a, 12a y 17 a través de las corrientes 4, 9 y 16. Se inyecta una formulación de catalizador de sitio único en el reactor 11a, produciendo el primer interpolímero de etileno. Las corrientes de componentes de catalizador de sitio único (5a a 5e) se describieron anteriormente. Se inyecta una formulación de catalizador de Ziegler-Natta discontinua o un procatalizador de Ziegler-Natta discontinuo en el reactor 12a a través de la corriente 60e y se forma el segundo interpolímero de etileno. Los reactores 11a y 12a mostrados en la Figura 2 pueden funcionar en medio en serie, como se describe en la Figura 1 anterior. La Figura 2 también representa el modo paralelo de los
- 30 reactores 11a y 12a, como se ha descrito anteriormente en la Figura 1, que no es parte de la invención.

- Los procesos para preparar procatalizadores heterogéneos discontinuos y procatalizadores Ziegler-Natta discontinuos son bien conocidos por los expertos en la técnica. Se puede preparar una formulación no limitante útil en el proceso de polimerización en solución continuo como sigue. Se puede preparar un procatalizador de Ziegler-Natta discontinuo
- 40 añadiendo secuencialmente los siguientes componentes a un recipiente de mezcla agitado: (a) una solución de un compuesto de magnesio (un término equivalente para el compuesto de magnesio es "componente (v)"); (b) una solución de un compuesto de cloruro (un término equivalente para el compuesto de cloruro es "componente (vi)"); (c) opcionalmente una solución de un haluro de alquilo de aluminio, y; (d) una solución de un compuesto metálico (un término equivalente para el compuesto metálico es "componente (vii)"). Algunos ejemplos no limitantes apropiados de haluros de alquilaluminio se definen mediante la fórmula $(R^6)_vAlX_{3-v}$; en donde los grupos R^6 pueden ser un grupo hidrocarbilo igual o diferente que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, X representa cloruro o bromuro, y; v es 1 o 2. Algunos ejemplos no limitantes adecuados del compuesto de magnesio, el compuesto de cloruro y el compuesto metálico se describieron anteriormente en la presente divulgación. Los disolventes adecuados dentro de los cuales se preparan el procatalizador incluyen alcanos de C_5 a C_{12} lineales o ramificados o mezclas de los mismos. En cada una de las etapas (a) a (d) se pueden usar tiempos y temperaturas de mezcla individuales. El límite superior de las
- 50 temperaturas de mezcla para las etapas (a) a (d) en algunos casos puede ser de 160 °C, en otros casos 130 °C y en otros casos más 100 °C. El límite inferior de las temperaturas de mezcla para las etapas (a) a (d) en algunos casos puede ser de 10 °C, en otros casos 20 °C y en otros casos 30 °C. El límite superior del tiempo de mezcla para las etapas (a) a (d) en algunos casos puede ser de 6 horas, en otros casos 3 horas y en otros casos 1 hora. El límite inferior de los tiempos de mezcla para las etapas (a) a (d) en algunos casos puede ser de 1 minuto, en otros casos, 10 minutos y en otros casos, 30 minutos.

- El procatalizador de Ziegler-Natta discontinuo puede tener varias relaciones molares de componentes de catalizador. El límite superior en la relación molar de (compuesto de cloruro)/(compuesto de magnesio) en algunos casos puede
- 60 ser de aproximadamente 3, en otros casos de aproximadamente 2,7 y en otros casos más de aproximadamente 2,5; el límite inferior en algunos casos puede ser aproximadamente 2,0, en otros casos aproximadamente 2,1 y en otros casos más aproximadamente 2,2. El límite superior en la relación molar de (compuesto de magnesio)/(compuesto metálico) en algunos casos puede ser aproximadamente 10, en otros casos aproximadamente 9 y en otros casos más aproximadamente 8; el límite inferior en algunos casos puede ser aproximadamente 5, en otros casos
- 65 aproximadamente 6 y en otros casos más aproximadamente 7. El límite superior en la relación molar de (haluro de alquilaluminio)/(compuesto de magnesio) puede ser en algunos casos aproximadamente 0,5, en otros casos

aproximadamente 0,4 y en otros casos más aproximadamente 0,3; el límite inferior en algunos casos puede ser 0, en otros casos aproximadamente 0,1 y en otros casos más aproximadamente 0,2. Se forma una formulación de catalizador de Ziegler-Natta discontinua activa cuando el procatalizador se combina con un cocatalizador de alquilaluminio. Los cocatalizadores adecuados se describieron anteriormente en la presente divulgación. El procatalizador puede activarse en el exterior del reactor o en el reactor; en el último caso, el procatalizador y una cantidad apropiada de cocatalizador de alquilaluminio se inyectan independientemente en R2 y opcionalmente en R3.

Una vez preparado, el procatalizador de Ziegler-Natta discontinuo se bombea al tanque de almacenamiento de procatalizador 60a que se muestra en la Figura 2. El tanque 60a puede, o no, estar agitado. El tanque de almacenamiento 60c contiene un cocatalizador de alquilaluminio; algunos ejemplos no limitantes de cocatalizadores de alquilaluminio adecuados se describieron anteriormente en la presente divulgación. Una corriente 60e de la formulación de catalizador de Ziegler Natta discontinua, que es eficiente en la conversión de olefinas en poliolefinas, se forma combinando la corriente 60b de procatalizador Ziegler Natta discontinua (corriente S5 en las reivindicaciones) con la corriente 60d de cocatalizador de alquilaluminio (corriente S4 en las reivindicaciones). La corriente 60e se inyecta en el reactor 12a donde se forma el segundo interpolímero de etileno. Operativamente, se pueden emplear las siguientes opciones: (a) el 100 % del cocatalizador de alquilaluminio puede inyectarse en el reactor 12a a través de la corriente 60g, es decir, el procatalizador de Ziegler-Natta discontinuo se inyecta en el reactor 12a a través de la corriente 60e, o; (b) una porción del cocatalizador de alquilaluminio se inyecta en el reactor 12a a través de la corriente 60g y la porción restante pasa a través de la corriente 60d donde se combina con la corriente 60b formando la formulación de catalizador de Ziegler-Natta discontinua que se inyecta en el reactor 12a a través de la corriente 60e.

Realizaciones opcionales adicionales, en las que se emplea una formulación de catalizador heterogénea discontinua, se muestran en la Figura 2, donde: (a) se inyecta un procatalizador de Ziegler-Natta discontinuo en el reactor tubular 17 a través de la corriente 60f, o; (b) se inyecta una formulación de catalizador de Ziegler-Natta discontinua en el reactor tubular 17 a través de la corriente 60f. En el caso de la opción (a), el 100 % del cocatalizador de alquilaluminio se inyecta directamente en el reactor 17 a través de la corriente 60h. Existe una realización adicional en la que una parte del cocatalizador de alquilaluminio fluye a través de la corriente 60f y la parte restante fluye a través de la corriente 60h. Se puede calentar o enfriar cualquier combinación de tanques o corrientes de 60a a 60h.

La Figura 2 incluye realizaciones adicionales donde un segundo conjunto de catalizador heterogéneo discontinuo, que está definido por vasos y corrientes 90a a 90f, puede usarse para inyectar opcionalmente una segunda formulación de catalizador de Ziegler-Natta discontinua o un segundo procatalizador de Ziegler-Natta discontinuo en el reactor 17. Una vez preparado, el segundo procatalizador de Ziegler-Natta discontinuo se bombea al tanque de almacenamiento de procatalizador 90a que se muestra en la Figura 2. El tanque 90a puede, o no, estar agitado. El tanque 90c de almacenamiento contiene un cocatalizador de alquilaluminio. Una corriente 90e de la formulación de catalizador de Ziegler Natta discontinua, que es eficiente en la conversión de olefinas en poliolefinas, se forma combinando la segunda corriente 90b de procatalizador Ziegler Natta (corriente S6 en las reivindicaciones) con la corriente 90d de cocatalizador de alquilaluminio (opcionalmente corriente S4 en las reivindicaciones). La corriente 90e se inyecta opcionalmente en el reactor 17, en donde se puede formar un tercer interpolímero de etileno opcional. La figura 2 incluye realizaciones adicionales en las que: (a) el procatalizador de Ziegler-Natta discontinuo se inyecta directamente en el reactor 17 a través de la corriente 90e y el procatalizador se activa dentro del reactor 17 inyectando el 100 % del cocatalizador de aluminio directamente en el reactor 17 a través de la corriente 90f, o; (b) una parte del cocatalizador de aluminio puede fluir a través de la corriente 90e y la parte restante fluye a través de la corriente 90f. Se puede calentar o enfriar cualquier combinación de tanques o corrientes de 90a a 90f.

Se controla el tiempo entre la adición del cocatalizador de alquilaluminio (corriente S4 en las reivindicaciones) y la inyección de la formulación de catalizador de Ziegler-Natta por lotes en el reactor 12a; en adelante HUT-4 (el cuarto tiempo de retención). Con referencia a la Figura 2, HUT-4 es el tiempo para que la corriente 60d (corriente S4 en las reivindicaciones) se entremezcle y se equilibre con la corriente 60b (procatalizador de Ziegler-Natta discontinuo) para formar la formulación de catalizador de Ziegler-Natta por lotes antes de la inyección en el reactor 12a a través de la corriente 60e. Opcionalmente, HUT-4 es el tiempo para que la corriente 60d se entremezcle y se equilibre con la corriente 60b desde la formulación de catalizador de Ziegler-Natta discontinua antes de la inyección en el tercer reactor 17 a través de la corriente 60f, o; HUT-4 es el tiempo para que la corriente 90d se entremezcle y se equilibre con la corriente 90b para formar la formulación de catalizador de Ziegler-Natta discontinua antes de la inyección en el reactor 17 a través de la corriente 90e. El límite superior en HUT-4 puede ser de aproximadamente 300 segundos, en algunos casos aproximadamente 200 segundos y, en otros casos, aproximadamente 100 segundos. El límite inferior en HUT-4 puede ser aproximadamente 0,1 segundos, en algunos casos aproximadamente 1 segundo y, en otros casos, aproximadamente 10 segundos.

La cantidad de procatalizador de Ziegler-Natta discontinuo producido y/o el tamaño de los tanques de almacenamiento de procatalizador 60a o 90a no es particularmente importante con respecto a la presente divulgación. Sin embargo, la gran cantidad de procatalizador producido permite operar la planta de polimerización en solución continua durante un período prolongado de tiempo: el límite superior esta vez en algunos casos puede ser aproximadamente 3 meses, en otros casos durante aproximadamente 2 meses y en otros casos más durante aproximadamente 1 mes; el límite superior esta vez en algunos casos puede ser de aproximadamente 1 día, en otros casos aproximadamente 1 semana y en otros casos más aproximadamente 2 semanas.

La cantidad de procatalizador de Ziegler-Natta discontinuo o formulación de catalizador de Ziegler-Natta discontinua añadida al reactor 12a se expresa como "R2 (vii) (ppm)", es decir, las partes por millón (ppm) de compuesto metálico (componente (vii)) en la solución del reactor. El límite superior en R2 (vii) (ppm) puede ser aproximadamente 10 ppm, en algunos casos aproximadamente 8 ppm y, en otros casos, aproximadamente 6 ppm. El límite inferior en R2 (vii) (ppm) puede ser aproximadamente 0,5 ppm, en algunos casos aproximadamente 1 ppm y, en otros casos, aproximadamente 2 ppm. La cantidad de cocatalizador de alquilaluminio añadida al reactor 12a se optimiza para producir un catalizador eficaz; esto se logra ajustando la relación molar (cocatalizador de alquilaluminio)/(compuesto metálico). El límite superior en la relación molar de (cocatalizador de alquil aluminio)/(compuesto de metálico) puede ser aproximadamente 10, en algunos casos aproximadamente 8,0 y en otros casos aproximadamente 6,0. El límite inferior en la relación molar de (cocatalizador de alquil aluminio)/(compuesto metálico) puede ser 0,5, en algunos casos aproximadamente 0,75 y en otros casos aproximadamente 1.

Con referencia a la Figura 2, en la que la formulación de catalizador heterogénea es una formulación de catalizador de Ziegler-Natta, un tercer interpolímero de etileno puede formarse opcionalmente en el reactor 17 mediante: (a) inyectar la formulación de catalizador de Ziegler-Natta discontinua del primer procatalizador de Ziegler-Natta discontinuo en el reactor 17 a través de la corriente 60f, o; (b) inyectar una segunda formulación de catalizador de Ziegler-Natta discontinua químicamente distinta o un segundo procatalizador Ziegler-Natta discontinua en el reactor 17 a través de la corriente 90e. Como se muestra en la Figura 2, la primera formulación de catalizador de Ziegler-Natta discontinua puede desactivarse aguas arriba del reactor 17 añadiendo el desactivador A del catalizador a través del tanque 18A del desactivador para formar una solución A desactivada (corriente 12e), o; la primera formulación de catalizador discontinua y opcionalmente la segunda formulación de catalizador de Ziegler-Natta discontinua pueden desactivarse aguas abajo del reactor 17 añadiendo el desactivador B de catalizador a través del tanque 18B de desactivador para formar una solución B desactivada (corriente 19). La solución A o B desactivada luego pasa a través del dispositivo 20 de descenso de presión, e intercambio de calor 21 y un pasivador se pueden añadir a través del tanque 22 formando la solución pasivada 23. Los vasos restantes (24, 25, 28 y 31) y corrientes (26, 27, 29, 39, 32 y 33) y las condiciones del proceso se han descrito previamente. La corriente 33 de producto de interpolímero de etileno procede a la recuperación del polímero. Las corrientes gaseosas de cabeza primera, segunda y tercera que se muestran en la Figura 2 (corrientes 26, 29 y 32, respectivamente) se envían a una columna de destilación donde el disolvente, el etileno y la α -olefina opcional se separan para su uso posterior, o; el primer, la segunda y tercera corrientes gaseosas de cabeza se reciclan a los reactores, o; una porción de la primera, la segunda y tercera corrientes gaseosas de cabeza se reciclan a los reactores y la porción restante se envía a una columna de destilación.

Proceso A: Proceso de polimerización en solución continuo comparativo

En la Figura 3 se muestra un proceso comparativo de polimerización en solución continuo, el Proceso A. El proceso A difiere en que se inyecta una formulación de catalizador de sitio único en el segundo reactor 112a (R2); es decir, no se utiliza una formulación de catalizador heterogéneo. Los reactores 111a y 112a incluyen conjuntos agitadores 111b y 112b, respectivamente, que incluyen un motor externo al reactor y un agitador dentro del reactor.

Con referencia a la Figura 1, la finalidad de los recipientes y corrientes situados de manera similar mostrados en la Figura 3 son evidentes. Para disipar cualquier duda, en la Figura 3, el disolvente del proceso se inyecta en los reactores 111a, 112a y 117 a través de las corrientes 101, 106 y 113. Se inyecta etileno en los reactores 111a, 112a y 117 a través de las corrientes 102, 107 y 114. Se inyecta α -olefina opcional en los reactores 111a, 112a y 117 a través de las corrientes 103, 108 y 115. Como se muestra en la Figura 3, las corrientes de alimentación de disolvente del proceso, etileno y α -olefina opcional se combinan para formar las corrientes de alimentación del reactor RF101, RF102 y RF103, que alimentan los reactores 111a, 112a y 117, respectivamente. Se inyecta hidrógeno opcional en los reactores 111a, 112a y 117 a través de las corrientes 104, 109 y 116.

Se inyecta una formulación de catalizador de sitio único en los reactores 111a y 112a a través de las corrientes 105e y 110e, respectivamente. Se producen en los reactores 111a y 112a un primer y un segundo interpolímero de etileno, respectivamente. Las corrientes de catalizador 105d y 110d contienen un activador iónico disuelto en un disolvente del componente catalizador. Las corrientes de catalizador 105c y 110c contienen un complejo de ligando-metal voluminoso disuelto en un disolvente del componente catalizador. Las corrientes de catalizador 105b y 110b contienen un cocatalizador de alumoxano disuelto en un disolvente del componente catalizador. Las corrientes de catalizador 105a y 110a opcionales contienen un fenol impedido disuelto en un disolvente del componente catalizador. Los disolventes del componente catalizador para los diversos componentes catalizadores pueden ser iguales o diferentes.

En el proceso de polimerización en solución continuo comparativo mostrado en la Figura 3, el reactor 111a produce la corriente de salida 111c, que fluye al interior del reactor 112a. El reactor 112a produce una corriente de salida 112c. Opcionalmente, la corriente de salida 112c se desactiva añadiendo desactivador de catalizador A a partir del tanque de desactivador de catalizador 118A, formando la corriente desactivada 112e; en este caso, Proceso A, mostrado en la Figura 3 muestra por defecto un proceso de solución en reactor dual.

Si no se desactiva la corriente de salida 112c, la corriente 112c entra en el reactor tubular 117. En el reactor tubular 117, puede formarse, o no, un tercer interpolímero de etileno opcional. Un tercer interpolímero de etileno no se formará

si se añade el desactivador de catalizador A antes del reactor 117, es decir, la corriente desactivada 112e entra en el reactor 117.

Se formará un tercer interpolímero de etileno si no se añade el desactivador de catalizador A, es decir, la corriente de salida 112c entra en el reactor 117. Como se muestra en la sección de ejemplos de la presente divulgación, independientemente del volumen del reactor 117 (R3), la tasa de producción de interpolímero de etileno era esencialmente constante, por ejemplo, las tasas de producción de los Ejemplos 1 y 2 producidos con el Proceso comparativo A fueron de 81,1 kg/h y 80,6 kg/h, respectivamente; cuando el volumen de R3 era de 2,2 l (0,58 galones) y 18 l (4,8 galones), respectivamente.

Después del reactor 117, el desactivador de catalizador B se añade a través del tanque desactivador de catalizador 118B formando la corriente desactivada 119; con la condición de que no se añada el desactivador B del catalizador si se añadió el desactivador A del catalizador aguas arriba del reactor 117.

La corriente desactivada 112e o la corriente desactivada 119 pasa a través del dispositivo de descarga de presión 120, el intercambiador de calor 121, el dispositivo de descarga de presión 124 y entra en el separador V/L 125. Se forman dos corrientes en el separador V/L 125, la corriente del fondo 127 que contiene una solución rica en polímero de etileno y la corriente superior gaseosa 126. La corriente del fondo 127 entra en el separador V/L 128 y se forman dos corrientes, la corriente del fondo 130 y la corriente superior gaseosa 129. La corriente del fondo 130 entra en el separador V/L 131 y se forman dos corrientes, la corriente de producto 133 y la corriente superior gaseosa 132. La corriente de producto 133 continúa a la recuperación de polímero. Las corrientes superiores gaseosas 126, 129 y 132 se envían a una columna de destilación donde se separan el disolvente, el etileno y la α -olefina opcional y se reciclan al proceso de polimerización en solución.

Optimización de la formulación del catalizador de sitio único

Con referencia a las realizaciones mostradas en las figuras 1 y 2; se produce una formulación de catalizador de sitio único activo optimizando la proporción de cada uno de los componentes de catalizador de sitio único, (i) a (iv). El término "activo" significa que la formulación de catalizador de sitio único es muy eficaz en convertir olefinas en poliolefinas; en la práctica el objetivo de la optimización es maximizar la siguiente relación: (libras de producto de interpolímero de etileno producidas)/(libras de catalizador consumidas). La cantidad de complejo de metal ligando voluminoso, componente (i), añadido a R1 se expresa como las partes por millón (ppm) de componente (i) en la masa total de la solución en R1; en adelante "R1 (i) (ppm)". El límite superior en R1 (i) (ppm) puede ser aproximadamente 5, en algunos casos aproximadamente 3 y en otros casos aproximadamente 2. El límite inferior en R1 (i)/(a) puede ser aproximadamente 0,02, en algunos casos aproximadamente 0,05 y en otros casos aproximadamente 0,1.

La proporción de componente catalizador (iii), el activador iónico de boro, añadido a R1 se optimiza controlando la relación molar de (activador iónico de boro)/(complejo de metal-ligando voluminoso) en la solución R1; en adelante "R1 (iii)/(i)". El límite superior en R1(iii)/(i) puede ser aproximadamente 10, en algunos casos aproximadamente 5 y en otros casos aproximadamente 2. El límite inferior en R1(iii)/(i) puede ser aproximadamente 0,1, en algunos casos aproximadamente 0,5 y en otros casos aproximadamente 1,0. La proporción de componente (ii) de catalizador se optimiza controlando la relación molar (alumoxano)/(complejo ligando voluminoso-metal) en la solución R1; en adelante "R1 (ii)/(i)". El cocatalizador de alumoxano en general se añade en un exceso molar con respecto al complejo de ligando-metal voluminoso. El límite superior en R1 (ii)/(i) puede ser aproximadamente 1.000, en algunos casos aproximadamente 500 y en otros casos aproximadamente 200. El límite inferior en R1 (ii)/(i) puede ser aproximadamente 1, en algunos casos aproximadamente 10 y en otros casos aproximadamente 30.

La adición de componente catalizador (iv), el fenol impedido, a R1 es opcional en las realizaciones mostradas en las figuras 1-2. Si se añade, la proporción de componente (vi) se optimiza controlando la relación molar de (fenol impedido)/(alumoxano) en R1; en adelante "R1 (iv)/(ii)". El límite superior en R1 (iv)/(ii) puede ser aproximadamente 10, en algunos casos aproximadamente 5 y en otros casos aproximadamente 2. El límite inferior en R1 (iv)/(ii) puede ser 0,0, en algunos casos aproximadamente 0,1 y en otros casos aproximadamente 0,2. La adición del componente (iv) de catalizador a R2 no es opcional en el proceso de solución comparativa, Proceso A, como se muestra en la Figura 3. La proporción de componente (iv) se optimiza controlando la relación molar de (fenol impedido)/(alumoxano) en R2; en adelante "R2 (iv)/(ii)". El límite superior en R2 (iv)/(ii) puede ser aproximadamente 10, en algunos casos aproximadamente 5 y en otros casos aproximadamente 2; el límite inferior en R2 (iv)/(ii) puede ser 0,01, en algunos casos aproximadamente 0,1 y en otros casos aproximadamente 0,2.

Cualquier combinación de las corrientes de componentes de catalizador de sitio único en las Figuras 1 y 2 (corrientes 5a - 5e) puede, o no, calentarse o enfriarse. El límite superior en las temperaturas de la corriente de componente catalizador puede ser aproximadamente 70 °C; en otros casos aproximadamente 60 °C y en otros casos más aproximadamente 50 °C. El límite inferior en las temperaturas de la corriente de componente catalizador puede ser aproximadamente 0 °C; en otros casos aproximadamente 20 °C y en otros casos más aproximadamente 40 °C.

Parámetros adicionales del proceso de polimerización en solución

En las realizaciones de procesos en solución continuos mostrados en las figuras 1 y 2 puede usarse una diversidad de disolventes como disolvente del proceso; algunos ejemplos no limitantes incluyen alcanos C₅ a C₁₂ lineales, ramificados o cíclicos. Ejemplos no limitantes de α -olefinas incluyen 1-propeno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno y 1-octeno. Los disolventes del componente catalizador adecuados incluyen hidrocarburos alifáticos y aromáticos. Algunos ejemplos no limitantes de disolventes del componente catalizador alifático incluyen hidrocarburos alifáticos C₅₋₁₂ lineales, ramificados o cíclicos, por ejemplo, pentano, metil pentano, hexano, heptano, octano, ciclohexano, metilciclohexano, nafta hidrogenada o combinaciones de los mismos. Ejemplos no limitantes de disolventes del componente catalizador aromáticos incluyen benceno, tolueno (metilbenceno), etilbenceno, o-xileno (1,2-dimetilbenceno), m-xileno (1,3-dimetilbenceno), p-xileno (1,4-dimetilbenceno), mezclas de isómeros de xileno, hemeliteno (1,2,3-trimetilbenceno), pseudocumeno (1,2,4-trimetilbenceno), mesitileno (1,3,5-trimetilbenceno), mezclas de isómeros de trimetilbenceno, preheniteno (1,2,3,4-tetrametilbenceno), durenio (1,2,3,5-tetrametilbenceno), mezclas de isómeros de tetrametilbenceno, pentametilbenceno, hexametilbenceno y combinaciones de los mismos.

Es bien sabido por los expertos en la materia que las corrientes de alimentación del reactor (disolvente, monómero, α -olefina, hidrógeno, formulación de catalizador, etc.) deben estar esencialmente libres de contaminantes que desactiven el catalizador; algunos ejemplos no limitantes de contaminantes incluyen cantidades traza de oxigenatos, tales como agua, ácidos grasos, alcoholes, cetonas y aldehídos. Dichos contaminantes se eliminan de las corrientes de alimentación del reactor usando prácticas de purificación convencionales; ejemplos no limitantes incluyen lechos de tamiz molecular, lechos de alúmina y catalizadores de eliminación de oxígeno para la purificación de disolventes, etileno y α -olefinas, etc.

Con referencia al primer y segundo reactores en las figuras 1 y 2 puede calentarse o enfriarse cualquier combinación de las corrientes de alimentación del reactor CSTR: más específicamente, corrientes 1-4 (reactor 11a) y corrientes 6-9 (reactor 12a). El límite superior en las temperaturas de la corriente de alimentación del reactor puede ser aproximadamente 90 °C; en otros casos aproximadamente 80 °C y en otros casos más aproximadamente 70 °C. El límite inferior en las temperaturas de la corriente de alimentación del reactor puede ser aproximadamente 0 °C; en otros casos aproximadamente 10 °C y en otros casos más aproximadamente 20 °C.

Se puede calentar o enfriar cualquier combinación de las corrientes que alimentan el reactor tubular; específicamente, las corrientes 13-16 en las Figuras 1 y 2. En algunos casos, las corrientes de alimentación del reactor tubular están templadas, es decir, las corrientes de alimentación del reactor tubular se calientan hasta al menos por encima de la temperatura ambiente. El límite de temperatura superior en las corrientes de alimentación del reactor tubular en algunos casos es aproximadamente 200 °C, en otros casos aproximadamente 170 °C y en otros casos más aproximadamente 140 °C; el límite de temperatura inferior en las corrientes de alimentación del reactor tubular en algunos casos es aproximadamente 60 °C, en otros casos aproximadamente 90 °C y en otros casos más aproximadamente 120 °C; con la condición de que la temperatura de las corrientes de alimentación del reactor tubular sean inferiores a la temperatura de la corriente del proceso que entra en el reactor tubular.

En las realizaciones mostradas en las Figuras 1 y 2, las temperaturas de funcionamiento de los reactores de polimerización en solución (recipientes 11a (R1) y 12a (R2)) pueden variar en un amplio intervalo. Por ejemplo, el límite superior en las temperaturas del reactor en algunos casos puede ser aproximadamente 300 °C, en otros casos aproximadamente 280 °C y en otros casos más aproximadamente 260 °C; y el límite inferior en algunos casos puede ser aproximadamente 80 °C, en otros casos aproximadamente 100 °C y en otros casos más aproximadamente 125 °C. El segundo reactor, el reactor 12a (R2), funciona a una temperatura más alta que el primer reactor 11a (R1). La diferencia de temperatura máxima entre estos dos reactores ($T^{R2} - T^{R1}$) en algunos casos es de aproximadamente 120 °C, en otros casos aproximadamente 100 °C y en otros casos más aproximadamente 80 °C; el mínimo ($T^{R2} - T^{R1}$) en algunos casos es de aproximadamente 1 °C, en otros casos aproximadamente 5 °C y en otros casos más aproximadamente 10 °C. El reactor tubular opcional, el reactor 17 (R3), puede funcionar en algunos casos alrededor de 100 °C por encima de R2; en otros casos aproximadamente 60 °C más alto que R2, en otros casos más, aproximadamente 10 °C más alto que R2 y en casos alternativos 0 °C más alto, es decir, la misma temperatura que R2. La temperatura dentro del R3 opcional puede aumentar a lo largo de su longitud. La diferencia de temperatura máxima entre la entrada y la salida de R3 en algunos casos es aproximadamente 100 °C, en otros casos aproximadamente 60 °C y en otros casos más aproximadamente 40 °C. La diferencia de temperatura mínima entre la entrada y la salida de R3 en algunos casos puede ser 0 °C, en otros casos aproximadamente 3 °C y en otros casos más aproximadamente 10 °C. En algunos casos R3 se hace funcionar de modo adiabático y en otros casos R3 se calienta.

La presión en los reactores de polimerización debe ser suficientemente alta para mantener la solución de polimerización como una solución de una sola fase y para proporcionar la presión posterior para impulsar la solución de polímero desde los reactores a través de un intercambiador de calor y en las operaciones de recuperación de polímero. Con referencia a las realizaciones mostradas en las figuras 1 y 2, la presión de funcionamiento de los reactores de polimerización en solución puede variar sobre un amplio intervalo. Por ejemplo, el límite superior en la presión del reactor en algunos casos puede ser aproximadamente 45 MPa de presión manométrica, en otros casos aproximadamente 30 MPa de presión manométrica y en otros casos más aproximadamente 20 MPa de presión manométrica; y el límite inferior en algunos casos puede ser aproximadamente 3 MPa de presión manométrica, en algunos otros casos aproximadamente 5 MPa de presión manométrica y en otros casos más aproximadamente 7 MPa

de presión manométrica.

Con referencia a las realizaciones mostradas en las figuras 1 y 2, antes de entrar en el primer separador V/L, la solución pasivada (corriente 23) puede tener una temperatura máxima en algunos casos de aproximadamente 300 °C, en otros casos aproximadamente 290 °C y en otros casos más aproximadamente 280 °C; la temperatura mínima puede ser en algunos casos aproximadamente 150 °C, en otros casos aproximadamente 200 °C y en otros casos más aproximadamente 220 °C. Inmediatamente antes de entrar en el primer separador V/L la solución pasivada en algunos casos puede tener una presión máxima de aproximadamente 40 MPa de presión manométrica, en otros casos aproximadamente 25 MPa de presión manométrica y en otros casos más aproximadamente 15 MPa de presión manométrica; la presión mínima en algunos casos puede ser aproximadamente 1,5 MPa de presión manométrica, en otros casos aproximadamente 5 MPa de presión manométrica y en otros casos más aproximadamente 6 MPa de presión manométrica.

El primer separador de V/L (vaso 25 en las figuras 1 y 2) puede hacerse funcionar sobre un intervalo relativamente amplio de temperaturas y presiones. Por ejemplo, la temperatura de funcionamiento máxima del primer separador V/L en algunos casos puede ser aproximadamente 300 °C, en otros casos aproximadamente 285 °C y en otros casos más aproximadamente 270 °C; la temperatura de funcionamiento mínima en algunos casos puede ser aproximadamente 100 °C, en otros casos aproximadamente 140 °C y en otros casos más aproximadamente 170 °C. La presión de funcionamiento máxima del primer separador V/L en algunos casos puede ser aproximadamente 20 MPa de presión manométrica, en otros casos aproximadamente 10 MPa de presión manométrica y en otros casos más aproximadamente 5 MPa de presión manométrica; la presión de funcionamiento mínima en algunos casos puede ser aproximadamente 1 MPa de presión manométrica, en otros casos aproximadamente 2 MPa de presión manométrica y en otros casos más aproximadamente 3 MPa de presión manométrica.

El segundo separador de V/L (vaso 28 en las figuras 1 y 2) puede hacerse funcionar en un intervalo relativamente amplio de temperaturas y presiones. Por ejemplo, la temperatura de funcionamiento máxima del segundo separador V/L en algunos casos puede ser aproximadamente 300 °C, en otros casos aproximadamente 250 °C y en otros casos más aproximadamente 200 °C; la temperatura de funcionamiento mínima en algunos casos puede ser aproximadamente 100 °C, en otros casos aproximadamente 125 °C y en otros casos más aproximadamente 150 °C. La presión de funcionamiento máxima del segundo separador V/L en algunos casos puede ser aproximadamente 1000 kPa de presión manométrica, en otros casos aproximadamente 900 kPa de presión manométrica y en otros casos más aproximadamente 800 kPa de presión manométrica; la presión de funcionamiento mínima en algunos casos puede ser aproximadamente 10 kPa de presión manométrica, en otros casos aproximadamente 20 kPa de presión manométrica y en otros casos más aproximadamente 30 kPa de presión manométrica.

El tercer separador de V/L (vaso 31 en las figuras 1 y 2) puede hacerse funcionar en un intervalo relativamente amplio de temperaturas y presiones. Por ejemplo, la temperatura de funcionamiento máxima del tercer separador V/L en algunos casos puede ser aproximadamente 300 °C, en otros casos aproximadamente 250 °C y en otros casos más aproximadamente 200 °C; la temperatura de funcionamiento mínima en algunos casos puede ser aproximadamente 100 °C, en otros casos aproximadamente 125 °C y en otros casos más aproximadamente 150 °C. La presión de funcionamiento máxima del tercer separador V/L en algunos casos puede ser aproximadamente 500 kPa de presión manométrica, en otros casos aproximadamente 150 kPa de presión manométrica y en otros casos más aproximadamente 100 kPa de presión manométrica; la presión de funcionamiento mínima en algunos casos puede ser aproximadamente 1 kPa de presión manométrica, en otros casos aproximadamente 10 kPa de presión manométrica y en otros casos más aproximadamente 25 kPa de presión manométrica.

Las realizaciones del proceso de polimerización en solución continuo mostradas en las figuras 1 y 2 muestran tres separadores de V/L. Sin embargo, las realizaciones de polimerización en solución continua pueden incluir configuraciones que comprenden al menos un separador V/L.

El producto de interpolímero de etileno producido en el proceso de polimerización en solución continuo puede recuperarse usando sistemas de desvolatilización convencionales que son bien conocidos por los expertos en la materia, ejemplos no limitantes incluyen sistemas de desvolatilización ultrarrápidos y extrusoras desvolatilizantes.

Puede usarse cualquier forma o diseño de reactor para el reactor 11a (R1) y el reactor 12a (R2) en las Figuras 1 y 2; ejemplos no limitantes incluyen recipientes sin agitar o agitados esféricos, cilíndricos o similares a un depósito, así como reactores tubulares o reactores de bucle de recirculación. A escala comercial, el volumen máximo de R1 en algunos casos puede ser de aproximadamente 75.710 l (aproximadamente 20.000 galones), en otros casos aproximadamente 37.850 l (aproximadamente 10.000 galones) y en otros casos más aproximadamente 18.930 l (aproximadamente 5.000 galones). A escala comercial, el volumen mínimo de R1 en algunos casos puede ser de aproximadamente 379 l (aproximadamente 100 galones), en otros casos aproximadamente 1.893 l (aproximadamente 500 galones) y en otros casos más aproximadamente 3.785 l (aproximadamente 1000 galones). A escalas de planta piloto los volúmenes del reactor son típicamente mucho más pequeños, por ejemplo, el volumen de R1 a escala piloto podría ser de menos de aproximadamente 7,6 l (menos de aproximadamente 2 galones). En la presente divulgación, el volumen del reactor R2 se expresa como un porcentaje del volumen del reactor R1. El límite superior del volumen de R2 en algunos casos puede ser aproximadamente un 600 % de R1, en otros casos aproximadamente 400 % de

R1 y en otros casos más aproximadamente 200 % de R1. Por motivos de claridad, si el volumen de R1 es 18.927 l (5.000 galones) y R2 es un 200 % del volumen de R1, entonces R2 tiene un volumen de 37.854 l (10.000 galones). El límite inferior del volumen de R2 en algunos casos puede ser aproximadamente un 50 % de R1, en otros casos aproximadamente 100 % de R1 y en otros casos más aproximadamente 150 % de R1. En el caso de reactores de depósito agitados continuamente la tasa de agitación puede variar sobre un amplio intervalo; en algunos casos de aproximadamente 10 rpm a aproximadamente 2000 rpm, en otros casos de aproximadamente 100 a aproximadamente 1500 rpm y en otros casos más de aproximadamente 200 a aproximadamente 1300 rpm. En la presente divulgación, el volumen de R3, el reactor tubular, se expresa como un porcentaje del volumen del reactor R2. El límite superior del volumen de R3 en algunos casos puede ser aproximadamente un 500 % de R2, en otros casos aproximadamente 300 % de R2 y en otros casos más aproximadamente 100 % de R2. El límite inferior del volumen de R3 en algunos casos puede ser aproximadamente un 3 % de R2, en otros casos aproximadamente 10 % de R2 y en otros casos más aproximadamente 50 % de R2.

El "tiempo de residencia promedio del reactor", un parámetro habitualmente usado en la técnica de ingeniería química, se define por el primer momento de la distribución del tiempo de residencia del reactor; la distribución del tiempo de residencia del reactor es una función de distribución de probabilidades que describe la cantidad de tiempo que un elemento fluido emplea dentro del reactor. El tiempo de residencia promedio del reactor puede variar ampliamente dependiendo de los caudales del proceso y la mezcla, diseño y capacidad del reactor. El límite superior del tiempo promedio de residencia en el reactor de la solución en R1 en algunos casos puede ser de aproximadamente 600 segundos, en otros casos aproximadamente 360 segundos y en otros casos más aproximadamente 180 segundos. El límite inferior del tiempo promedio de residencia en el reactor de la solución en R1 en algunos casos puede ser de aproximadamente 10 segundos, en otros casos aproximadamente 20 segundos y en otros casos más aproximadamente 40 segundos. El límite superior del tiempo promedio de residencia en el reactor de la solución en R2 en algunos casos puede ser de aproximadamente 720 segundos, en otros casos aproximadamente 480 segundos y en otros casos más aproximadamente 240 segundos. El límite inferior del tiempo promedio de residencia en el reactor de la solución en R2 en algunos casos puede ser de aproximadamente 10 segundos, en otros casos aproximadamente 30 segundos y en otros casos más aproximadamente 60 segundos. El límite superior del tiempo promedio de residencia en el reactor de la solución en R3 en algunos casos puede ser de aproximadamente 600 segundos, en otros casos aproximadamente 360 segundos y en otros casos más aproximadamente 180 segundos. El límite inferior del tiempo promedio de residencia en el reactor de la solución en R3 en algunos casos puede ser de aproximadamente 1 segundo, en otros casos aproximadamente 5 segundos y en otros casos más aproximadamente 10 segundos.

Opcionalmente, reactores adicionales (por ejemplo, CSTR, bucles o tubos, etc.) podrían añadirse a las realizaciones del proceso de polimerización en solución continuo mostradas en las Figuras 1 y 2. En la presente divulgación, la cantidad de reactores no es particularmente importante; con la condición de que el proceso de polimerización en solución continuo comprenda al menos tres reactores que empleen al menos una formulación de catalizador de sitio único y al menos una formulación de catalizador heterogénea.

En funcionamiento, las realizaciones del proceso de polimerización en solución continuo mostradas en las figuras 1 y 2, la cantidad total de etileno aportada al proceso puede repartirse o dividirse entre los tres reactores R1, R2 y R3. Esta variable de funcionamiento se denomina división de etileno (ES), es decir, "ES^{R1}", "ES^{R2}" y "ES^{R3}" que se refieren al porcentaje en peso de etileno inyectado en R1, R2 y R3, respectivamente; con la condición de que ES^{R1} + ES^{R2} + ES^{R3} = 100 %. Esto se consigue ajustando los caudales de etileno en las siguientes corrientes: corriente 2 (R1), corriente 7 (R2) y corriente 14 (R3). El límite superior en ES^{R1} en algunos casos es de aproximadamente un 60 %, en otros casos aproximadamente un 55 % y en otros casos más aproximadamente un 50 %; el límite inferior en ES^{R1} en algunos casos es de aproximadamente un 10 %, en otros casos aproximadamente un 15 % y en otros casos más aproximadamente un 20 %. El límite superior en ES^{R2} en algunos casos es de aproximadamente un 90 %, en otros casos aproximadamente un 80 % y en otros casos más aproximadamente un 70 %; el límite inferior en ES^{R2} en algunos casos es de aproximadamente un 20 %, en otros casos aproximadamente un 30 % y en otros casos más aproximadamente un 40 %. El límite superior en ES^{R3} en algunos casos es de aproximadamente un 30 %, en otros casos aproximadamente un 25 % y en otros casos más aproximadamente un 20 %; el límite inferior en ES^{R3} en algunos casos es un 0 %, en otros casos aproximadamente un 5 % y en otros casos más aproximadamente un 10 %.

Al operar las realizaciones del proceso de polimerización en solución continuo mostradas en las Figuras 1 y 2, también se controla la concentración de etileno en cada reactor. La concentración de etileno en el reactor 1, a partir de ahora en el presente documento EC^{R1}, se define como el peso de etileno en el reactor 1 dividido entre el peso total de todo lo añadido al reactor 1; EC^{R2} y EC^{R3} se definen de manera similar. Las concentraciones de etileno en los reactores (EC^{R1} o EC^{R2} o EC^{R3}) en algunos casos pueden variar de aproximadamente un 7 por ciento en peso (% en peso) a aproximadamente un 25 % en peso, en otros casos de aproximadamente un 8 % en peso a aproximadamente un 20 % en peso y en otros casos más, de aproximadamente un 9 % en peso a aproximadamente un 17 % en peso.

En el funcionamiento de las realizaciones del proceso de polimerización en solución continuo mostrado en las Figuras 1 y 2, se controla la cantidad total de etileno convertida en cada reactor. El término "Q^{R1}" se refiere al porcentaje del etileno añadido a R1 que se convierte en un interpolímero de etileno por la formulación de catalizador. De manera análoga, Q^{R2} y Q^{R3} representan el porcentaje del etileno añadido a R2 y R3 que se convirtió en un interpolímero de etileno, en el reactor respectivo. Las conversiones de etileno pueden variar significativamente dependiendo de una

diversidad de condiciones del proceso, por ejemplo, concentración de catalizador, formulación de catalizador, impurezas y contaminantes. El límite superior tanto en Q^{R1} como Q^{R2} en algunos casos es de aproximadamente un 99 %, en otros casos aproximadamente un 95 % y en otros casos más aproximadamente un 90 %; el límite inferior tanto en Q^{R1} como Q^{R2} en algunos casos es de aproximadamente un 65 %, en otros casos aproximadamente un 70 % y en otros casos más aproximadamente un 75 %. El límite superior en Q^{R3} en algunos casos es de aproximadamente un 99 %, en otros casos aproximadamente un 95 % y en otros casos más aproximadamente un 90 %; el límite inferior en Q^{R3} en algunos casos es un 0 %, en otros casos aproximadamente un 5 % y en otros casos más aproximadamente un 10 %. El término " Q^T " representa la conversión total o global de etileno a través de la planta completa de polimerización en solución continua; es decir, $Q^T = 100 \times [\text{peso de etileno en el producto de polietileno}] / ([\text{peso de etileno en el producto de interpolímero}] + [\text{peso de etileno sin reaccionar}])$. El límite superior en Q^T en algunos casos es aproximadamente un 99 %, en otros casos aproximadamente un 95 % y en otros casos más aproximadamente un 90 %; el límite inferior en Q^T en algunos casos es aproximadamente un 75 %, en otros casos aproximadamente un 80 % y en otros casos más aproximadamente un 85 %.

Opcionalmente, puede añadirse α -olefina al proceso de polimerización en solución continuo. Si se añade, la α -olefina puede repartirse o dividirse entre R1, R2 y R3. Esta variable de funcionamiento se denomina división de comonomero (CS), es decir, " CS^{R1} ", " CS^{R2} " y " CS^{R3} " se refieren al porcentaje en peso de comonomero de α -olefina que se inyecta en R1, R2 y R3, respectivamente; con la condición de que $CS^{R1} + CS^{R2} + CS^{R3} = 100$ %. Esto se consigue ajustando los caudales de α -olefina en las siguientes corrientes: corriente 3 (R1), corriente 8 (R2) y corriente 15 (R3). El límite superior en CS^{R1} en algunos casos es un 100 % (es decir, el 100 % de la α -olefina se inyecta en R1), en otros casos aproximadamente un 95 % y en otros casos más aproximadamente un 90 %. El límite inferior en CS^{R1} en algunos casos es un 0 % (homopolímero de etileno producido en R1), en otros casos aproximadamente un 5 % y en otros casos más aproximadamente un 10 %. El límite superior en CS^{R2} en algunos casos es un 100 % (es decir, el 100 % de la α -olefina se inyecta en Reactor 2), en otros casos aproximadamente un 95 % y en otros casos más aproximadamente un 90 %. El límite inferior en CS^{R2} en algunos casos es un 0 %, en otros casos aproximadamente un 5 % y en otros casos más aproximadamente un 10 %. El límite superior en CS^{R3} en algunos casos es un 100 %, en otros casos aproximadamente un 95 % y en otros casos más aproximadamente un 90 %. El límite inferior en CS^{R3} en algunos casos es un 0 %, en otros casos aproximadamente un 5 % y en otros casos más aproximadamente un 10 %.

Primer interpolímero de etileno

El primer interpolímero de etileno se produce con una formulación de catalizador de sitio único. Con referencia a las realizaciones mostradas en las figuras 1 y 2, si no se añade la α -olefina opcional al reactor 1 (R1), entonces el interpolímero de etileno producido en R1 es un homopolímero de etileno. Si se añade una α -olefina, la siguiente relación en peso es un parámetro para controlar la densidad del primer interpolímero de etileno: $((\alpha\text{-olefina})/(\text{etileno}))^{R1}$. El límite superior en $((\alpha\text{-olefina})/(\text{etileno}))^{R1}$ puede ser aproximadamente 3; en otros casos aproximadamente 2 y en otros casos más aproximadamente 1. El límite inferior en $((\alpha\text{-olefina})/(\text{etileno}))^{R1}$ puede ser 0; en otros casos aproximadamente 0,25 y en otros casos más aproximadamente 0,5. A partir de ahora en el presente documento, el símbolo " σ^1 " se refiere a la densidad del primer interpolímero de etileno producido en R1. El límite superior en σ^1 puede ser aproximadamente 0,975 g/cm³; en algunos casos aproximadamente 0,965 g/cm³ y; en otros casos aproximadamente 0,955 g/cm³. El límite inferior en σ^1 puede ser aproximadamente 0,855 g/cm³, en algunos casos aproximadamente 0,865 g/cm³ y; en otros casos aproximadamente 0,875 g/cm³.

Los métodos para determinar el CDBI₅₀ (índice de ramificación de distribución de la composición) de un interpolímero de etileno son bien conocidos por los expertos en la materia. El CDBI₅₀, expresado como un porcentaje, se define como el porcentaje del interpolímero de etileno cuya composición comonomérica está dentro de un 50 % de la mediana de la composición comonomérica. También es bien sabido por los expertos en la materia que el CDBI₅₀ de los interpolímeros de etileno producidos con formulaciones de catalizador de sitio único es mayor con respecto al CDBI₅₀ de los interpolímeros de etileno que contienen α -olefina producidos con formulaciones de catalizador heterogéneas. El límite superior en el CDBI₅₀ del primer interpolímero de etileno (producido con una formulación de catalizador de sitio único) puede ser aproximadamente un 98 %, en otros casos aproximadamente un 95 % y en otros casos más aproximadamente un 90 %. El límite inferior en el CDBI₅₀ del primer interpolímero de etileno puede ser aproximadamente un 70 %, en otros casos aproximadamente un 75 % y en otros casos más aproximadamente un 80 %.

Como saben bien los expertos en la materia, la M_w/M_n de interpolímeros de etileno producidos con formulaciones de catalizador de sitio único es menor con respecto a interpolímeros de etileno producidos con formulaciones de catalizador heterogéneas. Por tanto, en las realizaciones divulgadas, el primer interpolímero de etileno tiene una M_w/M_n más baja con respecto al segundo interpolímero de etileno; donde el segundo interpolímero de etileno se produce con una formulación de catalizador heterogénea. El límite superior en la M_w/M_n del primer interpolímero de etileno puede ser aproximadamente 2,8, en otros casos aproximadamente 2,5 y en otros casos más aproximadamente 2,2. El límite inferior en la M_w/M_n del primer interpolímero de etileno puede ser aproximadamente 1,7, en otros casos aproximadamente 1,8 y en otros casos más aproximadamente 1,9.

El primer interpolímero de etileno contiene residuos de catalizador que reflejan la composición química de la formulación de catalizador de sitio único utilizada. Los expertos en la materia entenderán que los residuos de

catalizador se cuantifican típicamente por las partes por millón de metal en el primer interpolímero de etileno, donde el metal se refiere al metal en el componente (i), es decir, el metal en el "complejo ligando voluminoso-metal"; en lo sucesivo (y en las reivindicaciones) este metal se denominará "metal A". Como se ha mencionado anteriormente en esta divulgación, el metal A se selecciona entre titanio, circonio y hafnio. El límite inferior en las ppm del metal A en el primer interpolímero de etileno puede ser aproximadamente 1,0 ppm, en otros casos aproximadamente 0,9 ppm y en otros casos más aproximadamente 0,8 ppm. El límite inferior en las ppm del metal A en el primer interpolímero de etileno puede ser aproximadamente 0,01 ppm, en otros casos aproximadamente 0,1 ppm y en otros casos más aproximadamente 0,2 ppm.

La cantidad de hidrógeno añadida a R1 puede variar sobre un amplio intervalo que permite que el proceso en solución continuo produzca primeros interpolímeros de etileno que difieren enormemente en el índice de fusión, a partir de ahora en el presente documento I_2^1 (el índice de fusión se mide a 190 °C usando una carga de 2,16 kg siguiendo los procedimientos resumidos en la norma ASTM D1238). Esto se consigue ajustando el caudal de hidrógeno en la corriente 4 (como se muestra en las figuras 1 y 2). La cantidad de hidrógeno añadida a R1 se expresa en las partes por millón (ppm) de hidrógeno en R1 con respecto a la masa total en el reactor R1; a partir de ahora en el presente documento H_2^{R1} (ppm). En algunos casos H_2^{R1} (ppm) varía de aproximadamente 100 ppm a 0 ppm, en otros casos de aproximadamente 50 ppm a 0 ppm, en casos alternativos de aproximadamente 20 ppm a 0 ppm y en otros casos más de aproximadamente 2 ppm a 0 ppm. El límite superior en I_2^1 puede ser aproximadamente 200 dg/min, en algunos casos aproximadamente 100 dg/min; en otros casos aproximadamente 50 dg/min y; en otros casos más, aproximadamente 1 dg/min. El límite inferior en I_2^1 puede ser aproximadamente 0,01 dg/min, en algunos casos aproximadamente 0,05 dg/min; en otros casos aproximadamente 0,1 dg/min y; en otros casos más, aproximadamente 0,5 dg/min.

El límite superior en el porcentaje en peso (% en peso) del primer interpolímero de etileno en el producto de interpolímero de etileno puede ser aproximadamente un 60 % en peso, en otros casos aproximadamente un 55 % en peso y en otros casos más aproximadamente un 50 % en peso. El límite inferior del % en peso del primer interpolímero de etileno en el producto de interpolímero de etileno puede ser aproximadamente un 15 % en peso; en otros casos aproximadamente un 25 % en peso y en otros casos más aproximadamente un 30 % en peso.

Segundo interpolímero de etileno

Con referencia a las realizaciones mostradas en la figura 1, si no se añade α -olefina opcional al reactor 12a (R2) ya sea a través de la corriente 8 de α -olefina nueva o se transfiere del reactor 11a (R1) en la corriente 11e (en modo en serie), entonces el interpolímero de etileno producido en el reactor 12a (R2) es un homopolímero de etileno. Si una α -olefina opcional está presente en R2, la siguiente relación en peso es un parámetro para controlar la densidad del segundo interpolímero de etileno producido en R2: $((\alpha\text{-olefina})/(\text{etileno}))^{R2}$. El límite superior en $((\alpha\text{-olefina})/(\text{etileno}))^{R2}$ puede ser aproximadamente 3; en otros casos aproximadamente 2 y en otros casos más aproximadamente 1. El límite inferior en $((\alpha\text{-olefina})/(\text{etileno}))^{R2}$ puede ser 0; en otros casos aproximadamente 0,25 y en otros casos más aproximadamente 0,5. A partir de ahora en el presente documento, el símbolo " σ^2 " se refiere a la densidad del interpolímero de etileno producido en R2. El límite superior en σ^2 puede ser aproximadamente 0,975 g/cm³; en algunos casos aproximadamente 0,965 g/cm³ y; en otros casos aproximadamente 0,955 g/cm³. Dependiendo de la formulación de catalizador heterogénea utilizada, el límite inferior en σ^2 puede ser aproximadamente 0,89 g/cm³, en algunos casos aproximadamente 0,90 g/cm³ y; en otros casos aproximadamente 0,91 g/cm³. Los intervalos desvelados en este párrafo también se aplican a las realizaciones mostradas en la Figura 2.

Se usa una formulación de catalizador heterogénea para producir el segundo interpolímero de etileno. Si el segundo interpolímero de etileno contiene una α -olefina, el CDBI₅₀ del segundo interpolímero de etileno es menor en relación con el CDBI₅₀ del primer interpolímero de etileno que se produjo con una formulación de catalizador de sitio único. En una realización de esta divulgación, el límite superior en el CDBI₅₀ del segundo interpolímero de etileno (que contiene una α -olefina) puede ser aproximadamente un 70 %, en otros casos aproximadamente un 65 % y en otros casos más aproximadamente un 60 %. En una realización de esta divulgación, el límite inferior en el CDBI₅₀ del segundo interpolímero de etileno (que contiene una α -olefina) puede ser aproximadamente un 45 %, en otros casos aproximadamente un 50 % y en otros casos más aproximadamente un 55 %. Si no se añade una α -olefina al proceso de polimerización en solución continuo, el segundo interpolímero de etileno es un homopolímero de etileno. En el caso de un homopolímero, que no contiene α -olefina, todavía se puede medir un CDBI₅₀ usando TREF. En el caso de un homopolímero, el límite superior en el CDBI₅₀ del segundo interpolímero de etileno puede ser aproximadamente un 98 %, en otros casos aproximadamente un 96 % y en otros casos más aproximadamente un 95 % y; el límite inferior en el CDBI₅₀ puede ser aproximadamente un 88 %, en otros casos aproximadamente un 89 % y en otros casos más aproximadamente un 90 %. Es bien sabido por los expertos en la técnica que a medida que el contenido de α -olefina en el segundo interpolímero de etileno se acerca a cero, hay una transición suave entre los límites de CDBI₅₀ enumerados para los segundos interpolímeros de etileno (que contienen una α -olefina) y los límites de CDBI₅₀ enumerados para los segundos interpolímeros de etileno que son homopolímeros de etileno.

La M_w/M_n del segundo interpolímero de etileno es mayor que la M_w/M_n del primer interpolímero de etileno. El límite superior en la M_w/M_n del segundo interpolímero de etileno puede ser aproximadamente 4,4, en otros casos aproximadamente 4,2 y en otros casos más aproximadamente 4,0. El límite inferior en la M_w/M_n del segundo

interpolímero de etileno puede ser aproximadamente 2,2. Se observan M_w/M_n de 2,2 cuando el índice de fusión del segundo interpolímero de etileno es alto, o cuando el índice de fusión del producto de interpolímero de etileno es alto, por ejemplo, mayor que 10 g/10 minutos. En otros casos, el límite inferior de la M_w/M_n del segundo interpolímero de etileno puede ser de aproximadamente 2,4 y en otros casos más, de aproximadamente 2,6.

El segundo interpolímero de etileno contiene residuos de catalizador que reflejan la composición química de la formulación heterogénea del catalizador. Los expertos en la materia entenderán que los residuos de catalizador heterogéneos se cuantifican típicamente mediante las partes por millón de metal en el segundo interpolímero de etileno, donde el metal se refiere al metal que se origina en el componente (vii), es decir, el "compuesto metálico"; en lo sucesivo (y en las reivindicaciones) este metal se denominará "metal B". Como se ha mencionado anteriormente en esta divulgación, el metal B se selecciona entre titanio, circonio o hafnio. El límite inferior en las ppm del metal B en el segundo interpolímero de etileno puede ser aproximadamente 12 ppm, en otros casos aproximadamente 10 ppm y en otros casos más aproximadamente 8 ppm. El límite inferior en las ppm del metal B en el segundo interpolímero de etileno puede ser aproximadamente 0,5 ppm, en otros casos aproximadamente 1 ppm y en otros casos más aproximadamente 3 ppm. Sin desear quedar ligados a ninguna teoría particular, en el modo de funcionamiento en serie, se cree que el entorno químico dentro del segundo reactor desactiva la formulación de catalizador de sitio único.

Con referencia a las realizaciones mostradas en las figuras 1 y 2, la cantidad de hidrógeno añadida a R2 puede variar sobre un amplio intervalo que permite que el proceso en solución continuo produzca segundos interpolímeros de etileno que difieren enormemente en el índice de fusión, a partir de ahora en el presente documento I_2^2 . Esto se consigue ajustando el caudal de hidrógeno en la corriente 9. La cantidad de hidrógeno añadida se expresa como las partes por millón (ppm) de hidrógeno en R2 con respecto a la masa total en el reactor R2; a partir de ahora en el presente documento H_2^{R2} (ppm). En algunos casos H_2^{R2} (ppm) varía de aproximadamente 50 ppm a 0 ppm, en algunos casos de aproximadamente 25 ppm a 0 ppm, en otros casos de aproximadamente 10 a 0 y en otros casos más de aproximadamente 2 ppm a 0 ppm. El límite superior en I_2^2 puede ser aproximadamente 1000 dg/min; en algunos casos aproximadamente 750 dg/min; en otros casos aproximadamente 500 dg/min y; en otros casos más, aproximadamente 200 dg/min. El límite inferior en I_2^2 puede ser aproximadamente 0,3 dg/min, en algunos casos aproximadamente 0,4 dg/min, en otros casos aproximadamente 0,5 dg/min y; en otros casos más, aproximadamente 0,6 dg/min.

El límite superior en el porcentaje en peso (% en peso) del segundo interpolímero de etileno en el producto de interpolímero de etileno puede ser aproximadamente un 85 % en peso, en otros casos aproximadamente un 80 % en peso y en otros casos más aproximadamente un 70 % en peso. El límite inferior del % en peso del segundo interpolímero de etileno en el producto de interpolímero de etileno puede ser aproximadamente un 30 % en peso; en otros casos aproximadamente un 40 % en peso y en otros casos más aproximadamente un 50 % en peso.

Tercer interpolímero de etileno

Con referencia a las realizaciones mostradas en la Figura 1, no se produce un tercer interpolímero de etileno en el reactor 17 (R3) si se añade el desactivador A del catalizador aguas arriba del reactor 17 a través del tanque 18A del desactivador del catalizador. Si no se añade el desactivador A del catalizador y no se añade α -olefina opcional al reactor 17, ya sea a través de la corriente de α -olefina fresca 15 o arrastrada desde el reactor 12a (R2) en la corriente 12c (modo en serie), entonces el interpolímero de etileno producido en el reactor 17 es un homopolímero de etileno. Si no se añade el desactivador A del catalizador y hay una α -olefina opcional presente en R3, la siguiente relación en peso determina la densidad del tercer interpolímero de etileno: $((\alpha\text{-olefina})/(\text{etileno}))^{R3}$. En el proceso de polimerización en solución continuo $((\alpha\text{-olefina})/(\text{etileno}))^{R3}$ es uno de los parámetros de control usados para producir un tercer interpolímero de etileno con una densidad deseada. El límite superior en $((\alpha\text{-olefina})/(\text{etileno}))^{R3}$ puede ser aproximadamente 3; en otros casos aproximadamente 2 y en otros casos más aproximadamente 1. El límite inferior en $((\alpha\text{-olefina})/(\text{etileno}))^{R3}$ puede ser 0; en otros casos aproximadamente 0,25 y en otros casos más aproximadamente 0,5. A partir de ahora en el presente documento, el símbolo " σ^3 " se refiere a la densidad del interpolímero de etileno producido en R3. El límite superior en σ^3 puede ser aproximadamente 0,975 g/cm³; en algunos casos aproximadamente 0,965 g/cm³ y; en otros casos aproximadamente 0,955 g/cm³. Dependiendo de las formulaciones de catalizador heterogéneas utilizadas, el límite inferior en σ^3 puede ser aproximadamente 0,89 g/cm³, en algunos casos aproximadamente 0,90 g/cm³ y; en otros casos aproximadamente 0,91 g/cm³. Opcionalmente, puede añadirse una segunda formulación de catalizador heterogénea a R3. Los intervalos desvelados en este párrafo también se aplican a las realizaciones mostradas en la Figura 2.

Normalmente, el límite superior en el CDBI₅₀ del tercer interpolímero de etileno opcional (que contiene una α -olefina) puede ser aproximadamente un 65 %, en otros casos aproximadamente un 60 % y en otros casos más aproximadamente un 55 %. El CDBI₅₀ de una α -olefina que contiene un tercer interpolímero de etileno opcional será menor que el CDBI₅₀ del primer interpolímero de etileno producido con la formulación de catalizador de sitio único. Normalmente, el límite inferior en el CDBI₅₀ del tercer interpolímero de etileno opcional (que contiene una α -olefina) puede ser aproximadamente un 35 %, en otros casos aproximadamente un 40 % y en otros casos más aproximadamente un 45 %. Si no se añade una α -olefina al proceso de polimerización en solución continuo, el tercer interpolímero de etileno opcional es un homopolímero de etileno. En el caso de un homopolímero de etileno, el límite superior del CDBI₅₀ puede ser aproximadamente del 98 %, en otros casos aproximadamente un 96 % y en otros casos más aproximadamente un 95 % y; el límite inferior en el CDBI₅₀ puede ser aproximadamente un 88 %, en otros casos

aproximadamente un 89 % y en otros casos más aproximadamente un 90 %.

El límite superior en la M_w/M_n del tercer interpolímero de etileno opcional puede ser aproximadamente 5,0, en otros casos aproximadamente 4,8 y en otros casos más aproximadamente 4,5. El límite inferior en la M_w/M_n del tercer interpolímero de etileno opcional puede ser aproximadamente 2,2, en otros casos aproximadamente 2,4 y en otros casos más aproximadamente 2,6. La M_w/M_n del tercer interpolímero de etileno opcional es mayor que la M_w/M_n del primer interpolímero de etileno.

Los residuos de catalizador en el tercer interpolímero de etileno opcional reflejan la composición química de las formulaciones de catalizador heterogéneas utilizadas, es decir, la primera y opcionalmente una segunda formulación de catalizador heterogénea. Las composiciones químicas de la primera y segunda formulaciones de catalizador heterogéneas pueden ser iguales o diferentes; por ejemplo, se pueden usar un primer componente (vii) y un segundo componente (vii) para sintetizar la primera y segunda formulación de catalizador heterogénea. Tal como se ha mencionado anteriormente, "metal B" se refiere al metal que se origina en el primer componente (vii). A partir de ahora en el presente documento, "metal C" se refiere al metal que se origina en el segundo componente (vii). El metal B y el metal C opcional pueden ser iguales o diferentes. El metal B y el metal C se seleccionan entre titanio, circonio o hafnio. El límite superior en las ppm del (metal B + metal C) en el tercer interpolímero de etileno opcional puede ser aproximadamente 12 ppm, en otros casos aproximadamente 10 ppm y en otros casos más aproximadamente 8 ppm. El límite inferior en las ppm del (metal B + metal C) en el tercer interpolímero de etileno opcional puede ser aproximadamente 0,5 ppm, en otros casos aproximadamente 1 ppm y en otros casos más aproximadamente 3 ppm.

Con referencia a las realizaciones mostradas en las figuras 1 y 2, puede añadirse hidrógeno opcional al reactor tubular (R3) a través de la corriente 16. La cantidad de hidrógeno añadido a R3 puede variar en un amplio intervalo. Ajustar la cantidad de hidrógeno en R3, a partir de ahora en el presente documento H_2^{R3} (ppm), permite que el proceso en solución continuo produzca terceros interpolímeros de etileno opcionales que difieren ampliamente en el índice de fusión, a partir de ahora en el presente documento I_2^3 . La cantidad de hidrógeno opcional añadida a R3 varía de aproximadamente 50 ppm a 0 ppm, en algunos casos de aproximadamente 25 ppm a 0 ppm, en otros casos de aproximadamente 10 a 0 y en otros casos más de aproximadamente 2 ppm a 0 ppm. El límite superior en I_2^3 puede ser aproximadamente 2000 dg/min; en algunos casos aproximadamente 1500 dg/min; en otros casos aproximadamente 1000 dg/min y; en otros casos más, aproximadamente 500 dg/min. El límite inferior en I_2^3 puede ser aproximadamente 0,5 dg/min, en algunos casos aproximadamente 0,6 dg/min, en otros casos aproximadamente 0,7 dg/min y; en otros casos más, aproximadamente 0,8 dg/min.

El límite superior en el porcentaje en peso (% en peso) del tercer interpolímero de etileno opcional en el producto de interpolímero de etileno puede ser aproximadamente un 30 % en peso, en otros casos aproximadamente un 25 % en peso y en otros casos más aproximadamente un 20 % en peso. El límite inferior del % en peso del tercer interpolímero de etileno opcional en el producto de interpolímero de etileno puede ser aproximadamente un 0 % en peso; en otros casos aproximadamente un 5 % en peso y en otros casos más aproximadamente un 10 % en peso.

Producto de interpolímero de etileno

Aunque no se reivindica específicamente, a continuación en el presente documento se describe el producto de interpolímero de etileno del proceso de polimerización en solución continuo.

El límite superior en la densidad del producto de interpolímero de etileno puede ser aproximadamente $0,975 \text{ g/cm}^3$; en algunos casos aproximadamente $0,965 \text{ g/cm}^3$ y; en otros casos aproximadamente $0,955 \text{ g/cm}^3$. El límite inferior en la densidad del producto de interpolímero de etileno puede ser aproximadamente $0,869 \text{ g/cm}^3$, en algunos casos aproximadamente $0,879 \text{ g/cm}^3$ y; en otros casos aproximadamente $0,889 \text{ g/cm}^3$.

El límite superior en el $CDBI_{50}$ del producto de interpolímero de etileno puede ser aproximadamente un 97 %, en otros casos aproximadamente un 90 % y en otros casos más aproximadamente un 85 %. Un producto de interpolímero de etileno con un $CDBI_{50}$ de un 97 % puede producirse si no se añade una α -olefina al proceso de polimerización en solución continuo; en este caso, el producto de interpolímero de etileno es un homopolímero de etileno. El límite inferior en el $CDBI_{50}$ de un interpolímero de etileno puede ser aproximadamente un 20 %, en otros casos aproximadamente un 40 % y en otros casos más aproximadamente un 60 %.

El límite superior en la M_w/M_n del producto de interpolímero de etileno puede ser aproximadamente 25, en otros casos aproximadamente 15 y en otros casos más aproximadamente 9. El límite inferior en la M_w/M_n del producto de interpolímero de etileno puede ser 2,0, en otros casos aproximadamente 2,2 y en otros casos más aproximadamente 2,4.

Los residuos de catalizador en el producto de interpolímero de polietileno reflejan las composiciones químicas de: la formulación de catalizador de sitio único empleada en R1; la primera formulación de catalizador heterogénea empleada en R2, y; opcionalmente la primera y opcionalmente la primera y la segunda formulación de catalizador heterogéneo empleada en R3. En la presente divulgación, los residuos de catalizador se cuantificaron midiendo las partes por millón de metal catalítico en los productos de interpolímero de etileno. Los metales catalíticos se origina a partir de dos u

opcionalmente tres fuentes, específicamente: 1) "metal A" que se origina a partir del componente (i) que se utilizó para formar la formulación del catalizador de sitio único; (2) "metal B" que se origina a partir del primer componente (vii) que se utilizó para formar la primera formulación de catalizador heterogéneo, y; (3) opcionalmente "metal C" que se origina a partir del segundo componente (vii) que se usó para formar la segunda formulación de catalizador heterogénea opcional. Los metales A, B y C pueden ser iguales o diferentes.

El límite superior en las ppm del metal A en el producto de interpolímero de etileno puede ser aproximadamente 0,6 ppm, en otros casos aproximadamente 0,5 ppm y en otros casos más aproximadamente 0,4 ppm. El límite inferior en las ppm del metal A en el producto de interpolímero de etileno puede ser aproximadamente 0,001 ppm, en otros casos aproximadamente 0,01 ppm y en otros casos más aproximadamente 0,03 ppm. El límite superior en las ppm del (metal B + metal C) en el producto de interpolímero de etileno puede ser aproximadamente 11 ppm, en otros casos aproximadamente 9 ppm y en otros casos más aproximadamente 7 ppm. El límite inferior en las ppm del (metal B + metal C) en el producto de interpolímero de etileno puede ser aproximadamente 0,2 ppm, en otros casos aproximadamente 0,4 ppm y en otros casos más aproximadamente 1 ppm.

En algunas realizaciones, se pueden producir interpolímeros de etileno donde los metales catalíticos (metal A, metal B y metal C) son el mismo metal; un ejemplo no limitativo sería el titanio. En tales realizaciones, las ppm de (metal B + metal C) en el producto de interpolímero de etileno se calcula usando la ecuación (VII):

$$\text{ppm}^{(B+C)} = ((\text{ppm}^{(A+B+C)} - (f^A \times \text{ppm}^A)) / (1 - f^A)) \quad (\text{VII})$$

donde: $\text{ppm}^{(B+C)}$ son las ppm calculadas de (metal B + metal C) en el producto de interpolímero de etileno; $\text{ppm}^{(A+B+C)}$ es el total de ppm de residuo de catalizador en el producto de interpolímero de etileno medido experimentalmente, es decir (ppm de metal A + ppm de metal B + ppm de metal C); f^A representa la fracción en peso del primer interpolímero de etileno en el producto de interpolímero de etileno, f^A puede variar de aproximadamente 0,15 a aproximadamente 0,6 y; ppm^A representa las ppm de metal A en el primer interpolímero de etileno. En la ecuación (VII) se supone que ppm^A es 0,35 ppm.

Las realizaciones de los productos de interpolímero de etileno desvelados en el presente documento tienen residuos de catalizador más bajos con respecto a los polímeros de polietileno descritos en el documento US 6.277.931. Los residuos de catalizador más altos en el documento U.S. 6.277.931 aumentan la complejidad del proceso de polimerización en solución continuo; un ejemplo de mayor complejidad incluye etapas de purificación adicionales para eliminar los residuos de catalizador del polímero. Por el contrario, en la presente divulgación, los residuos de catalizador no se eliminan. En la presente divulgación, el límite superior del total de ppm de residuos de catalizador (metal A + metal B + metal C opcional) en el producto de interpolímero de etileno puede ser de aproximadamente 12 ppm, en otros casos aproximadamente 9 ppm y en otros casos más aproximadamente 7, y; el límite inferior del total de ppm de residuos de catalizador (metal A + metal B + metal opcional C) en el producto de interpolímero de etileno puede ser de aproximadamente 0,2 ppm, en otros casos aproximadamente 0,5 ppm y en otros casos más aproximadamente 1 ppm.

El límite superior en el índice de fusión del producto de interpolímero de etileno puede ser aproximadamente 500 dg/min, en algunos casos aproximadamente 400 dg/min; en otros casos aproximadamente 300 dg/min y; en otros casos más, aproximadamente 200 dg/min. El límite inferior en el índice de fusión del producto de interpolímero de etileno puede ser aproximadamente 0,3 dg/min, en algunos casos aproximadamente 0,4 dg/min; en otros casos aproximadamente 0,5 dg/min y; en otros casos más, aproximadamente 0,6 dg/min.

Desactivación del catalizador

En los procesos de polimerización continuos descritos en la presente divulgación, la polimerización se termina añadiendo un desactivador de catalizador. Las realizaciones de las Figuras 1 y 2 muestran que la desactivación del catalizador se produce: (a) aguas arriba del reactor tubular añadiendo un desactivador A del catalizador desde el tanque 18A del desactivador del catalizador, o; (b) aguas abajo del reactor tubular añadiendo un desactivador de catalizador B desde el tanque 18B de desactivador de catalizador. Los tanques 18A y 18B de desactivador de catalizador pueden contener desactivador de catalizador puro (100 %), una solución de desactivador del catalizador en un disolvente o una suspensión de desactivador del catalizador en un disolvente. La composición química del desactivador A y B de catalizador puede ser la misma o diferente. Ejemplos no limitantes de disolventes adecuados incluyen alcanos C_5 a C_{12} lineales o ramificados. En la presente divulgación, la manera en que se añade el desactivador del catalizador no es particularmente importante. Una vez añadido, el desactivador del catalizador detiene sustancialmente la reacción de polimerización cambiando la especie de catalizador activo a formas inactivas. Los desactivadores adecuados son bien conocidos en la técnica, algunos ejemplos no limitantes incluyen: aminas (por ejemplo, patente de Estados Unidos n.º 4.803.259 de Abril *et al.*); sales de metales alcalinos o alcalinotérreos de ácido carboxílico (por ejemplo, patente de Estados Unidos n.º 4.105.609 de Machan *et al.*); agua (por ejemplo, patente de Estados Unidos n.º 4.731.438 de Bernier *et al.*); hidrotalcitas, alcoholes y ácidos carboxílicos (por ejemplo, patente de Estados Unidos n.º 4.379.882 de Miyata); o una combinación de los mismos (patente de Estados Unidos n.º 6.180.730 de Sibtain *et al.*). En la presente divulgación, la cuantificación del desactivador del catalizador añadido se determinó mediante la siguiente relación molar del desactivador del catalizador: $0,3 \leq (\text{desactivador de catalizador}) / ((\text{metal$

catalítico total) + (cocatalizador de alquilaluminio) + (alquilaluminio)) $\leq 2,0$; donde el metal catalítico son los moles totales de (metal A + metal B + metal opcional C). El límite superior de la relación molar del desactivador de catalizador puede ser aproximadamente 2, en algunos casos aproximadamente 1,5 y en otros casos aproximadamente 0,75. El límite inferior en la relación molar del desactivador del catalizador puede ser aproximadamente 0,3, en algunos casos aproximadamente 0,35 y en otros casos más aproximadamente 0,4. En general, el desactivador del catalizador se añade en una cantidad mínima de modo que se desactive el catalizador y se detenga la reacción de polimerización.

Pasivación de la solución

- 10 Con referencia a las realizaciones mostradas en las figuras 1 y 2; antes de entrar en el primer separador V/L, se añade un pasivador o secuestrante de ácido a la solución A o B desactivada para formar una solución pasivada, es decir, corriente 23 de solución pasivada. El tanque 22 de pasivador puede contener pasivador puro (100 %), una solución de pasivador en un disolvente o una suspensión de pasivador en un disolvente. Ejemplos no limitantes de disolventes adecuados incluyen alcanos C_5 a C_{12} lineales o ramificados. En la presente divulgación, la manera en que añade el
- 15 pasivador no es particularmente importante. Son bien conocidos en la técnica pasivadores adecuados, ejemplos no limitantes incluyen sales de metales alcalinos o alcalinotérreos de ácidos carboxílicos o hidrocalcitas. La cantidad de pasivador añadida puede variar sobre un amplio intervalo. En la presente divulgación, la cantidad de pasivador añadido se determinó mediante los moles totales de compuestos de cloruro añadidos al proceso de solución, es decir, el compuesto de cloruro "compuesto (vi)" más el compuesto metálico "compuesto (vii)". Opcionalmente, se pueden usar
- 20 un primer y segundo compuesto de cloruro y un primer y segundo compuesto metálico, es decir, para formar la primera y segunda formulaciones de catalizador heterogéneas; en este caso, la cantidad de pasivador añadido está determinada por los moles totales de todos los compuestos que contienen cloruro. El límite superior en la relación molar del (pasivador)/(cloruros totales) puede ser 15, en algunos casos 13 y en otros 11. El límite inferior en la relación molar del (pasivador)/(cloruros totales) puede ser aproximadamente 5, en algunos casos aproximadamente 7 y en
- 25 otros casos más aproximadamente 9. En general, el pasivador se añade en la cantidad mínima para pasivar sustancialmente la solución desactivada.

Artículos fabricados flexibles

- 30 Aunque no se reivindica específicamente, los productos de interpolímero de etileno descritos en el presente documento pueden convertirse en artículos fabricados flexibles, tales como películas monocapa o multicapa, dichas películas son bien conocidas por los expertos en la materia; ejemplos no limitantes de procesos para preparar dichas películas incluyen procesos de película soplada y película colada.
- 35 En el proceso de extrusión de película soplada una extrusora calienta, funde, mezcla y transporta un termoplástico o una mezcla termoplástica. Una vez fundido, el termoplástico se impulsa a través de un troquel anular para producir un tubo termoplástico. En el caso de coextrusión, se emplean múltiples extrusoras para producir un tubo termoplástico multicapa. La temperatura del proceso de extrusión la determina principalmente el termoplástico o mezcla termoplástica que se esté procesando, por ejemplo, la temperatura de fusión o temperatura de transición vítrea del
- 40 termoplástico y la viscosidad deseada de la sustancia fundida. En el caso de poliolefinas, temperaturas de extrusión típicas son de 166 °C a 288 °C (de 330 °F a 550 °F). Tras salir del troquel anular, el tubo termoplástico se infla con aire, se enfría, se solidifica y se extrae a través de un par de rodillos presores. Debido al inflado con aire, el tubo aumenta de diámetro formando una burbuja de tamaño deseado. Debido a la acción de extracción de los rodillos presores la burbuja se estira en la dirección de la máquina. Por tanto, la burbuja se estira en dos direcciones: la
- 45 dirección transversal (TD) donde el aire de inflado aumenta el diámetro de la burbuja; y la dirección de la máquina (MD) donde los rodillos presores estiran la burbuja. Como resultado, las propiedades físicas de las películas sopladas típicamente son anisotrópicas, es decir, las propiedades físicas difieren en las direcciones MD y TD; por ejemplo, la fuerza de desgarro y las propiedades de tracción de la película típicamente difieren en MD y TD. En algunos documentos de la técnica anterior, se usan las expresiones "dirección cruzada" o "CD"; estas expresiones son equivalentes a las expresiones "dirección transversal" o "TD" usadas en esta divulgación. En el proceso de película soplada, también se sopla aire sobre la circunferencia de burbuja externa para enfriar el termoplástico según sale del troquel anular. La anchura final de la película se determina controlando el aire de inflado o la presión de burbuja interna; en otras palabras, aumentando o disminuyendo el diámetro de la burbuja. El grosor de la película se controla principalmente aumentando o disminuyendo la velocidad de los rodillos presores para controlar la velocidad de
- 50 estiramiento. Después de salir de los rodillos presores, la burbuja o tubo se hunde y puede dividirse en la dirección de la máquina creando, por tanto, laminado. Cada lámina puede enrollarse en un rodillo de película. Cada rodillo puede cortarse adicionalmente para crear película de la anchura deseada. Cada rodillo de película se procesa además en una diversidad de productos para el consumidor como se describe a continuación.
- 55
- 60 El proceso de película colada es similar en que puede usarse una sola extrusora o múltiples; sin embargo, los diversos materiales termoplásticos se miden en un troquel plano y se extruyen en una lámina monocapa o multicapa, en lugar de un tubo. En el proceso de película colada, la lámina extruida se solidifica en un rodillo de refrigerado.
- 65 Dependiendo de la aplicación de uso final, los productos de interpolímero de etileno divulgados pueden convertirse en películas que abarcan un amplio intervalo de grosores. Algunos ejemplos no limitantes incluyen, películas de envasado de alimentos donde el grosor puede variar de aproximadamente 13 μm (0,5 mil) a aproximadamente 102 μm (4 mil),

y; en aplicaciones de sacos fuertes el grosor de la película puede variar de aproximadamente 51 µm (2 mil) a aproximadamente 254 µm (10 mil).

Los productos de interpolímero de etileno descritos en el presente documento pueden utilizarse en películas monocapa; donde la monocapa puede contener más de un producto de interpolímero de etileno y/o termoplásticos adicionales; algunos ejemplos no limitantes de termoplásticos incluyen polímeros de etileno y polímeros de propileno. El límite inferior del porcentaje en peso del producto de interpolímero de etileno en una película monocapa puede ser de aproximadamente el 3 % en peso, en otros casos aproximadamente un 10 % en peso y en otros casos más aproximadamente un 30 % en peso. El límite superior del porcentaje en peso del producto de interpolímero de etileno en la película monocapa puede ser del 100 % en peso, en otros casos aproximadamente un 90 % en peso y en otros casos más, aproximadamente un 70 % en peso.

Los productos de interpolímero de etileno descritos en el presente documento también pueden utilizarse en una o más capas de una película multicapa; algunos ejemplos no limitantes de películas multicapa incluyen tres, cinco, siete, nueve, once o más capas. El grosor de una capa específica (que contiene un producto de interpolímero de etileno) en una película multicapa puede ser de aproximadamente el 5 %, en otros casos aproximadamente un 15 % y en otros casos más, aproximadamente un 30 % del grosor total de la película multicapa. En otras realizaciones, el grosor de una capa específica (que contiene el producto de interpolímero de etileno) en una película multicapa puede ser de aproximadamente un 95 %, en otros casos aproximadamente un 80 % y en otros casos más, aproximadamente un 65 % del grosor total de la película multicapa. Cada capa individual de una película multicapa puede contener más de un producto de interpolímero de etileno y/o termoplásticos adicionales.

Realizaciones adicionales incluyen laminaciones y recubrimientos, en donde las películas mono o multicapa que contienen los productos de interpolímero de etileno divulgados se laminan por extrusión o se laminan adhesivamente o se recubren por extrusión. En la laminación por extrusión o la laminación adhesiva, se unen juntos dos o más sustratos con un termoplástico o un adhesivo, respectivamente. En recubrimiento por extrusión, se aplica un termoplástico a la superficie de un sustrato. Estos procesos son bien conocidos por los expertos en la materia. Con frecuencia, se usa laminación adhesiva o laminación por extrusión para unir materiales diferentes, ejemplos no limitantes incluyen la unión de una red de papel a una red termoplástica, o la unión de una red que contiene lámina de aluminio a una red termoplástica, o la unión de dos redes termoplásticas que son químicamente incompatibles, por ejemplo, la unión de una red que contiene el producto de interpolímero de etileno a una red de poliéster o poliamida. Antes de la laminación, la red que contiene el o los productos de interpolímero de etileno divulgados puede ser monocapa o multicapa. Antes de la laminación, las redes individuales pueden tratarse superficialmente para mejorar la unión, un ejemplo no limitante de un tratamientos superficial es tratamiento corona. Una red o película principal puede laminarse en su superficie superior, su superficie inferior o tanto su superficie superior como su superficie inferior con una red secundaria. Una red secundaria y una red terciaria podrían laminarse a la red principal; en donde las redes secundaria y terciaria difieren en la composición química. Como ejemplos no limitantes, las redes secundaria y terciaria pueden incluir; poliamida, poliéster y polipropileno, o redes que contienen capas de resina de barrera tales como EVOH. Dichas redes también pueden contener una capa de barrera depositada por vapor; por ejemplo, una capa delgada de óxido de silicio (SiO_x) u óxido de aluminio (AlO_x). Las redes multicapa (o películas) pueden contener tres, cinco, siete, nueve, once o más capas.

Los productos de interpolímero de etileno descritos en el presente documento pueden usarse en una gran variedad de artículos fabricados que comprenden una o más películas (monocapa o multicapa). Ejemplos no limitantes de dichos artículos fabricados incluyen: películas de envasado de alimentos (alimentos frescos y congelados, líquidos y alimentos granulares), bolsas de pie, envasado esterilizable y envasado de bolsa interior; películas de barrera (oxígeno, humedad, aroma, aceite, etc.) y envasado en atmósfera modificada; películas y envoltorios retráctiles ligeros y pesados, película retráctil de colación, película retráctil de palé, bolsas retráctiles, empaquetamientos retráctiles y cubiertas retráctiles; películas estirables ligeras y pesadas, envoltorios estirables manualmente, envoltorio estirable a máquina y películas de tapa estirables; películas de alta transparencia; sacos fuertes; envoltorios domésticos, películas de recubrimiento y bolsas para bocadillos; películas industriales e institucionales, bolsas de basura, revestimientos de latas, recubrimiento de revistas, bolsas de periódicos, sacos de correspondencia, sacos y sobres, envoltorio de burbujas, película de moqueta, bolsas para muebles, fundas para la ropa, bolsas para monedas, películas de panel de automóvil; aplicaciones médicas tales como batas, traje de cobertura y quirúrgico; películas y laminado de construcción, películas asfálticas, bolsas de aislamiento, película de enmascaramiento, películas y bolsas para jardines; revestimientos de geomembrana para gestión de residuos urbanos y aplicaciones de minería; bolsas de introducción de lotes; películas agrícolas, películas para mantillo y películas de invernadero; empaquetado de almacén, bolsas de autoservicio, bolsas de tiendas, bolsas para comestibles, sacos de transporte y bolsas de camisetas; películas orientadas, películas orientadas en la dirección de la máquina y biaxialmente y capas de película funcionales en películas de polipropileno orientado (OPP), por ejemplo, capas sellantes y/o resistentes. Los artículos fabricados adicionales que comprenden una o más películas que contienen al menos un producto de interpolímero de etileno incluyen laminados y/o películas multicapa; capas y materiales compuestos sellantes y de refuerzo; laminaciones con papel; laminados de lámina de aluminio o laminados que contienen aluminio depositado al vacío; laminados de poliamida; laminados de poliéster; laminados recubiertos por extrusión y; formulaciones adhesivas de fusión en caliente. Los artículos fabricados resumidos en este párrafo contienen al menos una película (monocapa o multicapa) que comprende al menos una realización de los productos de interpolímero de etileno divulgados.

Las propiedades físicas de película deseadas (monocapa o multicapa) típicamente dependen de la aplicación de interés. Algunos ejemplos no limitantes de propiedades de película deseables incluyen: propiedades ópticas (brillo, turbidez y transparencia), impacto de dardo, desgarro de Elmendorf, coeficiente (coeficiente secante al 1 % y al 2 %), resistencia al desgarro por punción-propagación, propiedades de tracción (límite de elasticidad, resistencia a rotura, alargamiento a rotura, tenacidad, etc.) y propiedades de termosellado (temperatura de inicio de termosellado y fuerza de adherencia en caliente). Se desean propiedades específicas de adherencia en caliente y termosellado en procesos de formación-llenado-sellado vertical y horizontal de alta velocidad que cargan y sellan un producto comercial (líquido, sólido, pasta, parte, etc.) dentro de un empaquetado similar a bolsa.

Además de las propiedades físicas de película deseadas, se desea que los productos de interpolímero de etileno descritos sean fáciles de procesar en líneas de película. Los expertos en la materia frecuentemente usan el término "procesabilidad" para diferenciar los polímeros con procesabilidad mejorada, con respecto a polímeros con procesabilidad inferior. Una medida habitualmente usada para cuantificar la procesabilidad es la presión de extrusión; más específicamente, un polímero con procesabilidad mejorada tiene una menor presión de extrusión (en una línea de extrusión de película soplada o una de película colada) con respecto a un polímero con procesabilidad inferior.

A continuación en el presente documento se describen productos de interpolímero de etileno que tienen una procesabilidad en películas mejorada. Como se muestra en la Tabla 8, la presión del extrusor de película soplada al procesar los Ejemplos 2 y 5 fue de 27 MPa (3920 psi) y 25,6 MPa (3725 psi), respectivamente; por el contrario, la presión del extrusor de película soplada de los Ejemplos comparativos B y C fue de 29 MPa (4205 psi) y 28 MPa (4070 psi), respectivamente. Por tanto, en los procesos de película soplada, los Ejemplos 2 y 5 tienen una procesabilidad mejorada en relación con los Ejemplos comparativos B y C. Una procesabilidad mejorada es muy deseable para el convertidor de película porque una procesabilidad mejorada significa mayores tasas de producción, por ejemplo, un aumento de los kilos o libras de película producidas por hora, o de los metros o pies de película producidos por hora.

También se describen a continuación películas con propiedades ópticas mejoradas, por ejemplo, brillo a 45° y la turbidez. Como se muestra en la Tabla 9A, el brillo a 45° de los Ejemplos mejoró (fue mayor) en relación con los Ejemplos comparativos, es decir: Ejemplo 2, brillo a 45° de 80,0; Ejemplo 5, brillo a 45° de 82,2; Ejemplo comparativo A, brillo a 45° de 66,5; Ejemplo comparativo B, brillo a 45° de 66,5, y; Ejemplo comparativo C, brillo a 45° de 74,8. Como se muestra en la Tabla 9A, el porcentaje de turbidez de los Ejemplos mejoró (se redujo) en relación con los Ejemplos comparativos, es decir: Ejemplo 2, turbidez del 4,4 %; Ejemplo 5, turbidez del 3,5 %; Ejemplo comparativo A, turbidez del 10,8 %; Ejemplo comparativo B, turbidez del 8,7 %, y; Ejemplo comparativo C, turbidez del 4,6 %. Por tanto, las películas producidas a partir del Ejemplo 2 y 5 pueden utilizarse ventajosamente en cualquier aplicación de película donde se desean ópticas de película (brillo a 45° y turbidez) mejoradas; algunos ejemplos no limitantes de dichas aplicaciones incluyen, películas de envasado de alimentos, bolsas de pie, películas retráctiles, películas estirables, empaquetado de almacén, películas y laminados multicapa y similares.

A continuación se describen películas con impacto de dardo mejorado. Como se muestra en la Tabla 9A, el impacto de dardo de película soplada de los Ejemplos fue mejor (más elevado) en relación con los Ejemplos comparativos, es decir: Ejemplo 2, impacto de dardo de 569; Ejemplo 5, impacto de dardo de 746; Ejemplo comparativo A, impacto de dardo de 478; Ejemplo comparativo B, impacto de dardo de 478, y; Ejemplo comparativo C, impacto de dardo de 556. Por tanto, las películas producidas a partir de los Ejemplos 2 y 5 pueden utilizarse ventajosamente en cualquier aplicación en la que se desee mejorar el impacto de dardo; algunos ejemplos no limitantes de dichas aplicaciones incluyen, capas de resistencia en películas o laminados multicapa, sacos fuertes, bolsas de basura, revestimientos de geomembrana, películas de envasado de alimentos, películas retráctiles y películas estirables.

A continuación se describen películas con propiedades de desgarro Elmendorf mejoradas en la dirección de la máquina (MD) y/o en la dirección transversal (TD). Como se muestra en la Tabla 9A, se mejoraron las propiedades de desgarro de los Ejemplos (fueron mayores) en relación con los Ejemplos comparativos. Los valores de desgarro MD fueron: Ejemplo 2, 300 g; Ejemplo 5, 291 g; Ejemplo comparativo B, 261 g, y; Ejemplo comparativo C, 288 g. Los valores de desgarro TD fueron: Ejemplo 2, 541 g; Ejemplo 5, 524 g; Ejemplo comparativo B, 477 g, y; Ejemplo comparativo C, 470 g. Por tanto, el mayor desgarro en la dirección de la máquina y/o en la dirección transversal de las películas producidas a partir de los Ejemplos 2 y 5 puede utilizarse ventajosamente en cualquier aplicación de película soplada en la que se valore el desgarro Elmendorf. Algunos ejemplos no limitantes de dichas aplicaciones incluyen: capas resistentes al desgarro en películas o laminados multicapa; películas de envasado de alimentos y bolsas de pie; películas retráctiles; sacos fuertes; películas envolventes; películas industriales e institucionales; bolsas de basura; bolsas para revistas y correo; películas de construcción; películas agrícolas, películas para mantillo e invernadero, y; bolsas de compra.

También se describen a continuación películas con un módulo mejorado en la dirección de la máquina (MD) y/o en la dirección transversal (TD). Tal como se muestra en la Tabla 9B, el módulo secante al 2 % del Ejemplo 2 está mejorado (mayor) en relación con los Ejemplos comparativos. Específicamente, los módulos secantes MD al 2 % fueron: Ejemplo 2, 147 MPa; Ejemplo comparativo A, 120 MPa; Ejemplo comparativo B, 127 MPa, y; Ejemplo comparativo C, 133 MPa. Los módulos secantes TD al 2 % fueron: Ejemplo 2, 150 MPa; Ejemplo comparativo A, 125 MPa; Ejemplo

comparativo B, 141 MPa, y; Ejemplo comparativo C, 132 MPa. Por tanto, las películas de módulo más alto (1 % o 2 % de módulo secante en la dirección de la máquina y/o en las direcciones transversales) producidas a partir del Ejemplo 2 pueden utilizarse ventajosamente en cualquier aplicación de película soplada en la que se deseen películas de módulo más alto. En la mayoría de las aplicaciones de películas mencionadas anteriormente se desean películas de

módulo superior. Utilizando una película de módulo de película más alto, el convertidor puede reducir el grosor total (final) de un artículo fabricado; en contraste con el uso de una película de módulo inferior. En otras palabras, las láminas de módulo más elevado permiten al convertidor reducir el calibre de las láminas; reduciendo así el coste del artículo fabricado y el impacto medioambiental, es decir, la cantidad de material en los flujos de residuos o reciclado.

A continuación se describen películas con una mayor resistencia al desgarro por perforación-propagación. Como se muestra en la Tabla 9A, la resistencia al desgarro por punción-propagación del Ejemplo 2 está mejorada (es mayor) en relación con el Ejemplo comparativo B. Específicamente, los valores de resistencia al desgarro por punción-propagación en el sentido de la máquina fueron: Ejemplo 2, 19,4 N, y; Ejemplo comparativo B, 18,6 N. Los valores de punción-propagación en dirección transversal fueron: Ejemplo 2, 22,0 N, y; Ejemplo comparativo B, 20,8 N. Por tanto, la mayor resistencia al desgarro por perforación-propagación de las películas producidas a partir del Ejemplo 2 puede utilizarse ventajosamente en cualquier aplicación de película soplada en la que se desee este atributo físico. Algunos ejemplos no limitantes de dichas aplicaciones incluyen: películas de envasado de alimentos y bolsas de pie; capas resistentes al desgarro en películas multicapa; películas de barrera monocapa y multicapa; bolsas de basura institucionales y de consumo; películas retráctiles monocapa y multicapa; sacos resistentes monocapa y multicapa; películas de construcción, y; películas agrícolas.

Se describen algunas películas con mejoras en al menos dos o más de las siguientes propiedades: procesabilidad, brillo a 45°, turbidez, impacto de dardo, rasgado en la dirección de la máquina, desgarro en dirección transversal, módulo en dirección de la máquina (1 % y/o 2 %), módulo en dirección transversal (1 % y/o 2 %), resistencia al desgarro por punción-propagación en la dirección a la máquina y resistencia al desgarro por punción-propagación en dirección transversal; en relación con películas formadas a partir de interpolímeros de etileno comparativos.

Las películas usadas en los artículos fabricados descritos en esta sección pueden incluir opcionalmente, dependiendo de su uso previsto, aditivos y adyuvantes. Ejemplos no limitantes de aditivos y adyuvantes incluyen, agentes antibloqueantes, antioxidantes, termoestabilizantes, agentes de deslizamiento, adyuvantes de procesamiento, aditivos antiestáticos, colorantes, tintes, materiales de relleno, fotoestabilizantes, fotoabsorbentes, lubricantes, pigmentos, plastificantes, agentes de nucleación y combinaciones de los mismos.

Artículos fabricados rígidos

Los productos de interpolímero de etileno descritos en el presente documento pueden utilizarse para producir artículos fabricados rígidos, algunos ejemplos no limitantes incluyen: recipientes de charcutería, tarrinas de margarina, vasos de bebida y bandejas de productos; recipientes domésticos e industriales, vasos, frascos, baldes, cajones, tanques, tambores, parachoques, tapas, contenedores a granel industriales, recipientes industriales, contenedores de manipulación de materiales, revestimientos de tapón de botellas, tapas de botella, cierres de bisagra viva; juguetes, equipamiento para parques infantiles, equipamiento recreativo, embarcaciones, equipamiento naval y de seguridad; aplicaciones de alambre y cable tales como cables de alimentación, cables y conductos de comunicación; tubos y mangueras flexibles; aplicaciones de tuberías incluyendo los mercados tanto de tuberías de presión como de tuberías sin presión, por ejemplo, distribución de gas natural, redes de agua, fontanería interior, drenaje para tormentas, drenaje sanitario, tuberías y conductos corrugados; artículos alveolados fabricados a partir de lámina alveolada o rollo de espuma; envasado militar (equipamiento y comidas preparadas); envasado de cuidado personal, pañales y productos sanitarios; cosmético, envasado farmacéutico y médico, y; revestimientos de camas de camión, palés y equipaje para automóviles. Los artículos fabricados rígidos resumidos en este párrafo contienen uno o más productos de interpolímero de etileno divulgados en el presente documento o una mezcla de al menos uno de los productos de interpolímero de etileno divulgados en el presente documento con al menos otro termoplástico.

Dichos artículos fabricados rígidos puede fabricarse usando los siguientes procesos no limitantes: moldeo por inyección, moldeo por compresión, moldeo por soplado, rotomoldeo, extrusión de contorno, extrusión en tubería, termoformado de láminas y proceso de formación de espuma empleando agentes de soplado químicos o físicos.

Las propiedades físicas deseadas de los artículos fabricados rígidos dependen de la aplicación de interés. Ejemplos no limitantes de propiedades deseadas incluyen: coeficiente de flexión (coeficiente secante al 1 % y al 2 %); tenacidad a la tracción; resistencia al agrietamiento por tensión ambiental (ESCR); resistencia al crecimiento lento de grietas (PENT); resistencia a la abrasión; dureza Shore; temperatura de deflexión bajo carga; punto de reblandecimiento VICAT; resistencia al impacto IZOD; resistencia al impacto ARM; resistencia al impacto Charpy y; color (índice de blancura y/o amarillez).

Un objetivo adicional de la presente divulgación es proporcionar artículos fabricados rígidos que comprenden los productos de interpolímero de etileno descritos en el presente documento, que tienen mejoras en al menos una propiedad física deseable; con respecto a los artículos fabricados rígidos formados a partir de interpolímeros de etileno comparativos.

Los artículos fabricados rígidos descritos en esta sección pueden incluir opcionalmente, dependiendo de su uso previsto, aditivos y adyuvantes. Ejemplos no limitantes de aditivos y adyuvantes incluyen, antioxidantes, agentes de deslizamiento, adyuvantes de procesamiento, aditivos antiestáticos, colorantes, tintes, materiales de relleno, termoe estabilizantes, fotoestabilizantes, fotoabsorbentes, lubricantes, pigmentos, plastificantes, agentes de nucleación y combinaciones de los mismos.

Métodos de prueba

Antes del ensayo, cada muestra se acondicionó durante al menos 24 horas a 23 ± 2 °C y un 50 ± 10 % de humedad relativa y el posterior ensayo se llevó a cabo a 23 ± 2 °C y un 50 ± 10 % de humedad relativa. En el presente documento, la expresión "condiciones según la norma ASTM" se refiere a un laboratorio que se mantiene a 23 ± 2 °C y un 50 ± 10 % de humedad relativa; y las muestras a ensayar se acondicionaron durante al menos 24 en este laboratorio antes del ensayo. ASTM se refiere a la American Society for Testing and Materials.

Se determinaron las densidades del producto de interpolímero de etileno usando la norma ASTM D792-13 (1 de noviembre de 2013).

El índice de fusión del producto de interpolímero de etileno se determinó usando la norma ASTM D1238 (1 de agosto de 2013). Los índices de fusión, I_2 , I_6 , I_{10} e I_{21} se midieron a 190 °C, usando pesos de 2,16 kg, 6,48 kg, 10 kg y 21,6 kg respectivamente. En el presente documento, la expresión "exponente de tensión" o su acrónimo "S.Ex.", se define por la siguiente relación:

$$S.Ex. = \log(I_6/I_2) / \log(6480/2160)$$

en donde I_6 e I_2 son las tasas de fluidez medidas a 190 °C usando cargas de 6,48 kg y 2,16 kg, respectivamente.

Los pesos moleculares de los productos de interpolímero de etileno, M_n , M_w y M_z , así como la polidispersidad (M_w/M_n), se determinaron usando la norma ASTM D6474-12 (15 de diciembre de 2012). Este método esclarece las distribuciones de peso molecular de los productos de interpolímero de etileno por cromatografía de permeación en gel (GPC) de alta temperatura. El método usa patrones de poliestireno disponibles en el mercado para calibrar la GPC.

El "índice de ramificación de distribución de la composición" o "CDBI" de los ejemplos y ejemplos comparativos desvelados se determinó usando una unidad de TREF en cristalización disponible en el mercado en Polymer ChAR (Valencia, España). El acrónimo "TREF" se refiere a fraccionamiento por elución de aumento de temperatura. Se colocó un producto de interpolímero de etileno (de 80 a 100 mg) en el reactor de la unidad de TREF en cristalización de Polymer ChAR, el reactor se llenó con 35 ml de 1,2,4-triclorobenceno (TCB), se calentó hasta 150 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 2 horas para disolver la muestra. A continuación se cargó una alícuota de la solución de TCB (1,5 ml) en la columna de TREF de Polymer ChAR llenada con microesferas de acero inoxidable y la columna se equilibró durante 45 minutos a 110 °C. El producto de interpolímero de etileno se cristalizó después en la solución de TCB, en la columna de TREF, enfriando lentamente la columna de 110 °C a 30 °C usando una tasa de enfriamiento de 0,09 °C por minuto. La columna de TREF entonces se equilibró a 30 °C durante 30 minutos. El producto de interpolímero de etileno cristalizado entonces se eluyó de la columna de TREF pasando disolvente TCB puro a través de la columna a un caudal de 0,75 ml/minuto según se aumentaba lentamente la temperatura de la columna desde 30 °C hasta 120 °C usando una tasa de calentamiento de 0,25 °C por minuto. Usando el programa informático de Polymer ChAR se generó una columna de distribución de TREF según se eluía el producto de interpolímero de etileno de la columna de TREF, es decir, una curva de distribución de TREF es un diagrama de la cantidad (o intensidad) del interpolímero de etileno que eluye de la columna como una función de la temperatura de elución de TREF. Se calculó un $CDBI_{50}$ a partir de la curva de distribución de TREF para cada producto de interpolímero de etileno analizado. El " $CDBI_{50}$ " se define como el porcentaje de interpolímero de etileno cuya composición está dentro de un 50 % de la mediana de la composición comonomérica (25 % en cada lado de la mediana de la composición comonomérica); se calcula a partir de la curva de distribución de la composición de TREF y la integral acumulativa normalizada de la curva de distribución de la composición de TREF. Los expertos en la materia entenderán que se requiere una curva de calibración para convertir una temperatura de elución de TREF en contenido de comonomero, es decir, la cantidad de comonomero en la fracción de interpolímero de etileno que eluye a una temperatura específica. La generación de dichas curvas de calibración se describe en la técnica anterior, por ejemplo, Wild, *et al.*, J. Polym. Sci., Parte B, Polym. Phys., Vol. 20 (3), páginas 441-455: incorporado completamente por la presente por referencia.

El análisis de activación de neutrones, en adelante N.A.A., se utilizó para determinar residuos de catalizador en interpolímeros de etileno y se realizó como sigue. Se llenó un vial de radiación (compuesto de polietileno ultrapuro, volumen interno de 7 ml) con una muestra de producto de interpolímero de etileno y se registró el peso de la muestra. Utilizando un sistema de transferencia neumático, la muestra se colocó dentro de un reactor nuclear SLOWPOKE™ (Atomic Energy of Canada Limited, Ottawa, Ontario, Canadá) y se irradió durante de 30 a 600 segundos para elementos de semivida corta (por ejemplo, Ti, V, Al, Mg y Cl) o de 3 a 5 horas para elementos de semivida larga (por ejemplo, Zr, Hf, Cr, Fe y Ni). El flujo promedio de neutrones térmicos dentro del reactor fue de $5 \times 10^{11}/\text{cm}^2/\text{s}$. Después de la irradiación, se extrajeron muestras del reactor y se envejecieron, permitiendo que la radiactividad decayera; los

elementos de semivida corta se envejecieron durante 300 segundos o los elementos de semivida larga se envejecieron durante varios días. Después de envejecer, el espectro de rayos gamma de la muestra se registró utilizando un detector de rayos gamma semiconductor de germanio (modelo Ortec GEM55185, Advanced Measurement Technology Inc., Oak Ridge, TN, EE.UU.) y un analizador multicanal (Ortec modelo DSPEC Pro). La cantidad de cada elemento en la muestra se calculó a partir del espectro de rayos gamma y se registró en partes por millón con respecto al peso total de la muestra de interpolímero de etileno. El sistema N.A.A. se calibró con patrones Specpure (soluciones de 1.000 ppm del elemento deseado (más del 99 % de pureza)). Se pipeteó un ml de las soluciones (elementos de interés) en un filtro de papel rectangular de 15 mm × 800 mm y se secó al aire. A continuación, el papel de filtro se colocó en un vial de irradiación de polietileno de 1,4 ml y se analizó mediante el sistema N.A.A. Los patrones se utilizan para determinar la sensibilidad del procedimiento N.A.A. (en recuentos/pg).

La fuerza de impacto de dardo en la película se determinó usando la norma ASTM D1709-09 método A (1 de mayo de 2009). En esta divulgación, el ensayo de impacto de dardo empleó un dardo de cabeza semiesférica de 38 mm (1,5 pulgadas) de diámetro.

La "punción" de película, la energía (J/mm) requerida para romper la película, se determinó usando la norma ASTM D5748-95 (originalmente adoptada en 1995, vuelta a aprobar en 2012).

El ensayo de "punción lubricada" se realizó de la siguiente manera: la energía (J/mm) para perforar una muestra de película se determinó usando una sonda recubierta de fluorocarbono con forma de pera de 1,9 cm (0,75 pulgadas) de diámetro que viaja a 25,4 cm/minuto (10 pulgadas por minuto). Se emplearon condiciones según la norma ASTM. Antes de ensayar las muestras, el cabezal de la sonda se lubricó manualmente con Muko Lubricating Jelly para reducir la fricción. Muko Lubricating Jelly es un lubricante personal soluble en agua disponible en Cardinal Health Inc., 1000 Tesma Way, Vaughan, ON L4K 5R8 Canadá. La sonda se montó en una máquina de ensayo Instron Model 5 SL Universal y se usó una cubeta de carga de 1000 N. Las muestras de película (de 25 µm (1,0 mil) de grosor, 14 cm (5,5 pulgadas) de ancho y 15 cm (6 pulgadas) de largo) se montaron en el instrumento Instron y se perforaron.

Se determinaron las siguientes propiedades de tracción de la película usando la norma ASTM D882-12 (1 de agosto de 2012): resistencia a la tracción a rotura (MPa), alargamiento a rotura (%), límite de elasticidad de tracción (MPa), alargamiento por tracción en el límite (%) y tenacidad de la película o energía total a rotura (pie-libra/pulgada³). Las propiedades de tracción se midieron en la dirección de la máquina (MD) y también la dirección transversal (TD) de las películas sopladas.

El coeficiente secante es una medida de la rigidez de la película. El coeficiente secante es la pendiente de una línea trazada entre dos puntos en la curva de esfuerzo-tensión, es decir, la línea secante. El primer punto en la curva de esfuerzo-tensión es el origen, es decir, el punto que corresponde al origen (el punto de tensión de un cero por ciento y esfuerzo cero), y; el segundo punto en la curva de tensión-esfuerzo es el punto que corresponde a una tensión de un 1 %; dados estos dos puntos, el coeficiente secante al 1 % se calcula y se expresa en términos de fuerza por unidad de área (MPa). El coeficiente secante al 2 % se calcula de forma similar. Este método se usa para calcular el coeficiente de la película porque la relación de esfuerzo-tensión del polietileno no sigue la ley de Hook; es decir, el comportamiento de esfuerzo-tensión del polietileno no es lineal debido a su naturaleza viscoelástica. Los coeficientes secantes se midieron usando un evaluador de tracción Instron convencional equipado con una cubeta de carga de 889,34 N (200 lbf). Se cortaron tiras de muestras de película monocapa para ensayo con las siguientes dimensiones: 35,56 cm (14 pulgadas) de longitud, 2,54 cm (1 pulgada) de ancho y 0,025 mm (1 mil) de grosor; garantizando que no había mellas sin cortes en los bordes de las muestras. Las muestras de película se cortaron tanto en la dirección de la máquina (MD) como en la dirección transversal (TD) y se ensayaron. Se usaron condiciones según la norma ASTM para acondicionar las muestras. El grosor de cada película se midió de forma precisa con un micrómetro manual y se introdujo junto con el nombre de la muestra en el programa informático Instron. Las muestras se cargaron en el Instron con una separación de agarre de 25,4 cm (10 pulgadas) y se extrajeron a una tasa de 2,54 cm/min (1 pulgada/min) generando la curva de tensión-tensión. El coeficiente secante al 1 % y el 2 % se calcularon usando el programa informático Instron.

La resistencia al desgarro por punción-propagación de la película soplada se determinó usando la norma ASTM D2582-09 (1 de mayo de 2009). Este ensayo mide la resistencia de una película soplada al enganche o, de forma más precisa, a la punción dinámica y propagación de esa punción provocando un desgarro. La resistencia al desgarro por punción-propagación se midió en la dirección de la máquina (MD) y la dirección transversal (TD) de las películas sopladas.

El rendimiento de desgarro de la película se determinó mediante la norma ASTM D1922-09 (1 de mayo de 2009); una expresión equivalente para desgarro es "desgarro de Elmendorf". El desgarro de la película se midió en la dirección de la máquina (MD) y también la dirección transversal (TD) de las películas sopladas.

Las propiedades ópticas de la película se midieron de la siguiente manera: Turbidez, norma ASTM D1003-13 (15 de noviembre de 2013) y; Brillo, norma ASTM D2457-13 (1 de abril de 2013).

Los ensayos de impacto instrumentados se llevaron a cabo en una máquina denominada Dynatup Impact Tester,

adquirida en Illinois Test Works Inc., Santa Bárbara, CA, EE. UU.; los expertos en la materia suelen llamar a esta prueba la prueba de impacto Dynatup. La prueba se realizó de acuerdo con el siguiente procedimiento. Las muestras de ensayo se preparan cortando tiras de unos 12,7 cm (5 pulgadas) de ancho y 15,2 cm (6 pulgadas) de largo de un rollo de película soplada; la película tenía un grosor de aproximadamente 0,025 mm (1 mil). Antes del ensayo, el grosor de cada muestra se midió con precisión con un micrómetro de mano y se registró. Se emplearon condiciones según la norma ASTM. Las muestras de ensayo se montaron en la máquina/torre de caída de impacto Dynatup 9250 utilizando la pinza neumática. El Dynatup tup n.º 1, de 1,3 cm (0,5 pulgadas) de diámetro, se fijó al travesaño utilizando el tornillo Allen suministrado. Antes del ensayo, el travesaño se eleva a una altura tal que la velocidad de impacto de la película es de $3,32 \pm 0,1$ metros/s ($10,9 \pm 0,1$ pies/s). Se añadió un peso al travesaño, de tal forma que: 1) la ralentización del travesaño, o ralentización del tup, no fuera superior al 20 % desde el comienzo del ensayo hasta el punto de carga máxima y 2) el tup debe penetrar a través de la probeta. Si el tup no penetra a través de la película, se añade peso adicional a la cruceta para aumentar la velocidad de golpeo. Durante cada prueba, el software del sistema de adquisición de datos Dynatup Impulse recogió los datos experimentales (carga (lb) frente al tiempo). Se prueban al menos 5 muestras de película y el programa informa de los siguientes valores medios: "Carga máxima (Max) de Dynatup (lb)", la carga más elevada medida durante el ensayo de impacto; "Energía total Dynatup (ft lb)", el área bajo la curva de carga desde el inicio del ensayo hasta el final del ensayo (punción de la muestra), y; "Energía total Dynatup con carga máxima (ft lb)", el área bajo la curva de carga desde el inicio del ensayo hasta el punto de carga máxima.

En la presente divulgación, se realizó el "ensayo de adherencia en caliente" de la siguiente manera, usando condiciones ASTM. Los datos de adherencia en caliente se generaron usando un evaluador de adherencia en caliente J&B que está disponible en el mercado en Jbi Hot Tack, Geloelslaan 30, B-3630 Maamechelen, Bélgica. En el ensayo de adherencia en caliente, se mide la fuerza de un sellamiento de poliolefina con poliolefina inmediatamente después de termosellar dos muestras de película juntas (las dos muestras de película se cortaron del mismo rodillo de película de 2,0 mil (51 μ m) de grosor), es decir, cuando las macromoléculas de poliolefina que comprenden la película están en un estado semifundido. Este ensayo simula el termosellado de películas de polietileno en máquinas de empaquetado automático de alta velocidad, por ejemplo, forma vertical u horizontal, equipo de llenado y sellado. Se usaron los siguientes parámetros en el ensayo de adherencia en caliente J&B: anchura de muestra de película, 1 pulgada (25,4 mm); tiempo de sellado de la película, 0,5 segundos; presión de sellado de la película, 0,27 N/mm²; tiempo de retardo, 0,5 segundos; velocidad de desprendimiento de la película, 200 mm/segundo (7,9 pulgadas/segundo); intervalo de temperatura de ensayo, de 95 °C a 145 °C (203 °F a 293 °F); incrementos de temperatura, 5 °C (9 °F); y se ensayaron cinco muestras de película en cada incremento de temperatura para calcular los valores promedio a cada temperatura. Se registraron los siguientes datos para las películas de ejemplo divulgadas y las películas de ejemplo comparativo: la "aparición de adherencia a 1,0 N (°C)", la temperatura a la que se observaba una fuerza de adherencia en caliente de 1 N (promedio de 5 muestras de película); "fuerza máx. de adherencia en caliente (N)", la fuerza máxima de adherencia en caliente observada (promedio de 5 muestras de película) sobre el intervalo de temperatura de ensayo, y; "temperatura - adherencia en caliente máx. (°C)", la temperatura a la que se observaba la fuerza máxima de adherencia en caliente.

En la presente divulgación, la "prueba de fuerza de termosellado" se realizó como se indica a continuación. Se emplearon condiciones según la norma ASTM. Los datos de sellado en frío se generaron usando un evaluador de tracción Instron convencional. En este ensayo, se sellan dos muestras de película sobre un intervalo de temperaturas (las dos muestras de película se cortaron del mismo rollo de película de 51 μ m (2,0 mil) de grosor). Se utilizaron los siguientes parámetros en la prueba de fuerza de termosellado: anchura de muestra de película, 1 pulgada (25,4 mm); tiempo de sellado de la película, 0,5 segundos; presión de sellado de la película, 0,28 N/mm² (40 psi); intervalo de temperatura, de 100 °C a 150 °C (de 212 °F a 302 °F) e incremento de temperatura, 5 °C (9 °F). Después de envejecimiento durante al menos 24 horas en condiciones según la norma ASTM, se determinó la fuerza de sellado usando los siguientes parámetros de tracción: velocidad de extracción (cruceta), 2,54 cm/min (12 pulgadas/min); dirección de extracción, 90° al sellado y; se ensayaron 5 muestras de película a cada incremento de temperatura. La temperatura de inicio de sellado, a partir de ahora en el presente documento S.I.T., se define como la temperatura requerida para formar un sellado comercialmente viable; un sellado comercialmente viable tiene una fuerza de sellado de 8,8 N por 25,4 mm de sellado (2,0 libras por pulgada de sellado).

Se determinaron los extraíbles en hexano de acuerdo con el Code of Federal Registration 21 CFR §177.1520 Para (c) 3.1 y 3.2; en donde la cantidad de material extraíble en hexano en una película se determina gravimétricamente. Se elaboraron, 2,5 gramos de película monocapa de 89 μ m (3,5 mil), se colocaron en una cesta de acero inoxidable, la película y la cesta se pesaron (w^i), mientras que la película en la cesta: se extrajo con n-hexano a 49,5 °C durante dos horas; se secó a 80 °C en un horno de vacío durante 2 horas; se enfrió en un desecador durante 30 minutos y; se pesó (w^f). El porcentaje de pérdida de peso es el porcentaje de extraíbles en hexano (w^{C6}): $w^{C6} = 100 \times (w^i - w^f) / w^i$.

Ejemplos

Polimerización

Los siguientes ejemplos se presentan con el propósito de ilustrar realizaciones seleccionadas de esta divulgación; entendiéndose, que los ejemplos presentados no limitan las reivindicaciones presentadas.

Los productos de interpolímeros de etileno se prepararon en una planta piloto utilizando el modo en serie del proceso de polimerización en solución continuo que se muestra en la Figura 1. Los productos de interpolímeros de etileno comparativos se prepararon en una planta piloto utilizando el proceso comparativo de solución continua que se muestra en la Figura 3, Proceso A. Se usó metilpentano como disolvente del proceso (una mezcla comercial de isómeros de metilpentano). El volumen del primer reactor CSTR (R1) fue 12 l (3,2 galones), el volumen del segundo reactor CSTR (R2) fue 22 l (5,8 galones) y el volumen del reactor tubular (R3) fue 2,2 l (0,58 galones) o 18 l (4,8 galones). Los Ejemplos y Ejemplos comparativos de productos de interpolímeros de etileno que figuran en las Tablas 1A-1C, 2A-2C, 3A-3C y 4A-4C se produjeron usando una presión R1 de aproximadamente 14 MPa a aproximadamente 18 MPa; R2 se hizo funcionar a una presión más baja para facilitar el flujo continuo de R1 a R2. R1 y R2 se hicieron funcionar en modo en serie, en donde la primera corriente de salida de R1 fluye directamente hacia R2. Ambos CSTR se agitaron para dar las condiciones en que los contenidos del reactor se mezclaron bien. El proceso se hizo funcionar de forma continua suministrando disolvente del proceso nuevo, etileno, 1-octeno e hidrógeno a los reactores.

Los componentes del catalizador de sitio único utilizados fueron: componente (i), dicloruro de ciclopentadienil tri(terc-butil)fosfinimina titanio, $(\text{Cp}[(\text{t-Bu})_3\text{PN}]\text{TiCl}_2)$ (abreviado como PIC-1 en las Tablas 1A, 2A y 3A), o dicloruro de ciclopentadienil tri(isopropil)fosfinimina titanio, $(\text{Cp}[(\text{isopropil})_3\text{PN}]\text{TiCl}_2)$ (abreviado como PIC-2 en la Tabla 4A); el componente (ii), metilaluminoxano (MAO-07); componente (iii), tetraquis(pentafluoro-fenil)borato de tritilo y; componente (iv), 2,6-di-*terc*-butil-4-etilfenol. Los disolventes de componentes de catalizador de sitio único usados fueron metilpentano para los componentes (ii) y (iv) y xileno para los componentes (i) y (iii). La cantidad de PIC-1 o PIC-2, añadida al reactor respectivo "R1 (i) (ppm)" o "R2 (i) (ppm)" se muestra en las Tablas 1A, 2A y 3A; para que quede claro, en el Ejemplo comparativo 1 en la Tabla 1A, la solución en R1 y R2 contenía 0,11 ppm y 0,27 ppm de PIC-1, respectivamente. Las relaciones molares de los componentes del catalizador de sitio único en el reactor respectivo también se muestran en las Tablas 1A, 2A, 3A y 4A; específicamente: (ii)/(i) $[(\text{MAO-07})/(\text{PIC-1})]$; (iv)/(ii) $[(2,6\text{-di-terc-butil-4-etilfenol})/(\text{MAO-07})]$, y; (iii)/(i) $[(\text{tetraquis(pentafluoro-fenil)borato de tritilo})/(\text{PIC-1})]$. Para que quede claro, en el Ejemplo comparativo 1 (Tabla 1A), las relaciones molares en R1 fueron: R1 (ii)/(i) = 100; R1 (iv)/(ii) = 0,3, y; R1 (iii)/(i) = 1,2. En el ejemplo comparativo 1, las relaciones molares en R2 fueron: R2 (ii)/(i) = 25; R2 (iv)/(ii) = 0,3, y; R2 (iii)/(i) = 1,27.

La formulación del catalizador de Ziegler-Natta en línea se preparó a partir de los siguientes componentes: componente (v), butileilmagnesio; componente (vi), cloruro de butilo terciario; componente (vii), tetracloruro de titanio; componente (viii), etóxido de dietilaluminio y; componente (ix), trietilaluminio. Se utilizó metilpentano como disolvente del componente catalizador. Para los Ejemplos 1 a 5 mostrados en la Tabla 1A, los Ejemplos 6 a 8 mostrados en la Tabla 2A, los Ejemplos 9 a 11 mostrados en la Tabla 3A y el Ejemplo 12 mostrado en la Tabla 4A, la formulación de catalizador de Ziegler-Natta en línea se preparó usando las etapas siguientes. En la etapa uno, se combinó una solución de trietilaluminio y dibutilmagnesio (relación molar de (trietilaluminio)/(dibutilmagnesio) de 20) con una solución de cloruro de butilo terciario y se dejó reaccionar durante aproximadamente 30 segundos (HUT-1); en la etapa dos, se añadió una solución de tetracloruro de titanio a la mezcla formada en la etapa uno y se dejó reaccionar durante aproximadamente 14 segundos (HUT-2), y; en la etapa tres, la mezcla formada en la etapa dos se dejó reaccionar durante 3 segundos adicionales (HUT-3) antes de la inyección en R2. La formulación de catalizador de Ziegler-Natta en línea se formó en R2 inyectando una solución de etóxido de dietilaluminio en R2. La cantidad de tetracloruro de titanio "R2 (vii) (ppm)" añadida al reactor 2 (R2) se muestra en la Tabla 1A; para que quede claro, en el ejemplo 1, la solución en R2 contenía 4,0 ppm de TiCl_4 . Las relaciones molares de los componentes del catalizador Ziegler-Natta en línea también se muestran en la Tabla 1A, específicamente: (vi)/(v) o (cloruro de terc-butilo)/(butileilmagnesio); (viii)/(vii) o (etóxido de dietilaluminio)/(tetracloruro de titanio), y; (ix)/(vii) o (trietilaluminio)/(tetracloruro de aluminio). Para que quede claro, en el Ejemplo 1, se utilizaron las siguientes relaciones molares para sintetizar el catalizador de Ziegler-Natta en línea: R2 (vi)/(v) = 2,04; R2 (viii)/(vii) = 1,35, y; R2 (ix)/(vii) = 0,35. Con referencia a la Figura 1, en todos los ejemplos desvelados, el 100 % del etóxido de dietilaluminio en la corriente 10d, componente (viii), se añadió al reactor 12a mediante una corriente 10h.

El tiempo de residencia promedio del disolvente en un reactor se ve influido principalmente por la cantidad de disolvente que fluye a través de cada reactor y la cantidad total de disolvente que fluye a través del proceso en solución, los siguientes son valores representativos o típicos para los ejemplos mostrados en las Tablas 1A a 4C: los tiempos de residencia promedio en el reactor fueron: aproximadamente 61 segundos en R1, aproximadamente 73 segundos en R2, aproximadamente 7,3 segundos para un volumen en R3 de 2,2 l (0,58 galones), y 50 segundos para un volumen en R3 de 18 l (4,8 galones).

La polimerización en el proceso de polimerización en solución continuo se terminó añadiendo un desactivador de catalizador a la tercera corriente de salida que sale del reactor tubular (R3). El desactivador del catalizador usado fue ácido octanoico (ácido caprílico), disponible en el mercado en P&G Chemicals, Cincinnati, OH, EE. UU. El desactivador del catalizador se añadió de modo que los moles de ácido graso añadidos fueran un 50 % de la cantidad molar total de titanio y aluminio añadida al proceso de polimerización; para que quede claro, los moles de ácido octanoico añadidos = $0,5 \times (\text{moles de titanio} + \text{moles de aluminio})$; esta relación molar se usó de forma constante en todos los ejemplos (Ejemplos y Ejemplos comparativos).

Se empleó un proceso de desvolatilización de dos fases para recuperar el producto de interpolímero de etileno del

disolvente del proceso, es decir, se usaron dos separadores de vapor/líquido y la segunda corriente del fondo (del segundo separador V/L) se pasó a través de una combinación de bomba/peletizador de engranajes. DHT-4V (hidrotalcita), suministrado por Kyowa Chemical Industry Co. LTD, Tokio, Japón, se utilizó como pasivador o eliminador de ácidos, en el proceso en solución continuo. Se añadió una suspensión de DHT-4V en el disolvente del proceso antes del primer separador V/L. La cantidad molar de DHT-4V añadida fue 10 veces superior a la cantidad molar de cloruro de terc-butilo y tetracloruro de titanio añadidas al proceso de disolución.

Antes de la peletización, el producto de interpolímero de etileno se estabilizó añadiendo 500 ppm de Irganox 1076 (un antioxidante principal) y 500 ppm de Irgafos 168 (un antioxidante secundario), basado en el peso del producto de interpolímero de etileno. Los antioxidantes se disolvieron en disolvente del proceso y se añadieron entre el primer y el segundo separador de V/L.

En el caso de los Ejemplos 1-5 y los Ejemplos comparativos 1 y 2, las Tablas 1B y 1C divulgan parámetros del proceso adicionales, por ejemplo, las divisiones de etileno y 1-octeno entre los reactores, y las temperaturas de los reactores y las conversiones de etileno, etc. En las Tablas 1A-1C, el producto de interpolímero de etileno objetivo tenía un índice de fusión de 1,0 (I₂) (norma ASTM D1239, 2,16 kg de carga, 190 °C) y 0,917 g/cm³ (norma ASTM D792). En las Tablas 1A-1C, el Ejemplo comparativo 1 debe compararse con el Ejemplo 1. En el ejemplo comparativo 1, la formulación de catalizador de sitio único se inyectó tanto en el reactor R1 como en el reactor R2, la ES^{R1} fue del 40 %, la ES^{R2} fue del 60 % y el volumen del reactor R3 fue de 2,2 l (0,58 galones); 10 % del volumen de R2. En el Ejemplo 2, la formulación de catalizador de sitio único se inyectó en R1, la formulación del catalizador de Ziegler-Natta en línea se inyectó en R2, la ES^{R1} fue del 40 %, la ES^{R2} fue del 60 % y el volumen de R3 fue de 2,2 l (0,58 galones). Con respecto al Ejemplo comparativo 1, la tasa de producción del Ejemplo 1 se incrementó en un 8,8 %.

En la Tabla 1A-1C, el Ejemplo comparativo 2 debe compararse con el Ejemplo 2. En el ejemplo comparativo 2, la formulación de catalizador de sitio único se inyectó tanto en R1 como en R2, la ES^{R1} fue del 40 %, la ES^{R2} fue del 60 % y el volumen de R3 fue de 18,0 l (4,8 galones); 82 % del volumen de R2. En el Ejemplo 2, la formulación de catalizador de sitio único se inyectó en R1, la formulación del catalizador de Ziegler-Natta en línea se inyectó en R2, la ES^{R1} fue del 40 %, la ES^{R2} fue del 60 % y el volumen de R3 fue de 18,0 l (4,8 galones). Comparando los Ejemplos 2, 3 y 4, las divisiones de etileno a R1 (ES^{R1}) fueron del 40 %, el 44 % y el 47 %, respectivamente; las tasas de producción fueron del 17,6 %, 22,7 % y 27,5 % mayores, respectivamente, en relación con el Ejemplo comparativo 2.

Como se muestra en las Tablas 1A-1C, las tasas de producción de los Ejemplos comparativos 1 y 2 son esencialmente iguales, 81,1 kg/h y 80,6 kg/h, respectivamente; independientemente del volumen de R3, es decir, 2,2 l (0,58 galones) y 18 l (4,8 galones), respectivamente.

En el Ejemplo 5, se inyectó etileno en R3 (el reactor tubular); específicamente, la ES^{R1} fue del 40 %, la ES^{R2} fue del 50 % y la ES^{R3} fue del 10 %. En el Ejemplo 5, la formulación de catalizador de sitio único se inyectó en R1, la formulación de catalizador de Ziegler-Natta en línea se inyectó en R2 y el volumen de R3 fue de 18,0 l (4,8 galones). Con respecto al Ejemplo comparativo 2, la tasa de producción del Ejemplo 5 aumentó un 17,4 %.

Las Tablas 2A-2C muestran los parámetros del proceso de solución continua registrados durante la producción de: (a) un producto de interpolímero de etileno con un índice de fusión objetivo de 0,65 dg/min y una densidad objetivo de 0,916 g/cm³ (Ejemplos 6 y 7; y Ejemplo comparativo 3) y; (b) un producto de interpolímero de etileno con un índice de fusión objetivo de 4,0 dg/min y una densidad de 0,917 g/cm³ (Ejemplo 8 y Ejemplo comparativo 4). Con respecto al Ejemplo comparativo 3, los ejemplos 6 y 7 han aumentado los índices de producción en un 12,7 y un 24,3 %, respectivamente. En el Ejemplo comparativo 3, la formulación de catalizador de sitio único se inyectó tanto en los reactores R1 y R2, la ES^{R1} fue del 50 %, la ES^{R2} fue del 50 % y el volumen del reactor R3 fue de 2,2 l (0,58 galones). En los Ejemplos 6 y 7, la formulación de catalizador de sitio único se inyectó en R1 y la formulación de catalizador de Ziegler-Natta en línea se inyectó en R2 y el volumen de R3 fue de 18 l (4,8 galones). Los Ejemplos 6 y 7 difieren en la división del etileno, es decir, la ES^{R1} fue del 40 % y el 47 %, respectivamente. Con respecto al Ejemplo comparativo 4, el Ejemplo 8 presenta un aumento de la tasa de producción del 22,4 %. En el Ejemplo comparativo 4, la formulación de catalizador de sitio único se inyectó tanto en los reactores R1 y R2, la ES^{R1} fue del 45 % y el volumen del reactor R3 fue de 2,2 l (0,58 galones). En el Ejemplo 8, la formulación de catalizador de sitio único se inyectó en R1, la formulación del catalizador de Ziegler-Natta en línea se inyectó en R2, la ES^{R1} fue del 40 % y el volumen de R3 fue de 18 l (4,8 galones).

Las Tablas 3A-3C muestran los parámetros del proceso de solución continua registrados durante la producción de: (a) un producto de interpolímero de etileno con un índice de fusión objetivo de 0,85 dg/min y una densidad objetivo de 0,919 g/cm³ (Ejemplo 9 y Ejemplo comparativo 5); (b) un producto de interpolímero de etileno con un índice de fusión objetivo de 0,85 dg/min y una densidad objetivo de aproximadamente 0,924 g/cm³ (Ejemplo 10 y Ejemplo comparativo 6), y; (c) un producto de interpolímero de etileno con un índice de fusión objetivo de 1,0 dg/min y una densidad objetivo de 0,912 g/cm³ (Ejemplo 11 y Ejemplo comparativo 7). Con respecto al Ejemplo comparativo 5, el Ejemplo 9 presenta un aumento de la tasa de producción del 29,2 %. En el Ejemplo comparativo 5, la formulación de catalizador de sitio único se inyectó tanto en los reactores R1 y R2, la ES^{R1} fue del 45 % y el volumen del reactor R3 fue de 2,2 l (0,58 galones). En el Ejemplo 9, la formulación de catalizador de sitio único se inyectó en R1, la formulación del catalizador de Ziegler-Natta en línea se inyectó en R2, la ES^{R1} fue del 40 % y el volumen de R3 fue de 18 l

(4,8 galones). Con respecto al Ejemplo comparativo 6, el Ejemplo 10 presenta un aumento de la tasa de producción del 10,5 %. En el Ejemplo comparativo 6, la formulación de catalizador de sitio único se inyectó tanto en los reactores R1 y R2, la ES^{R1} fue del 45 % y el volumen del reactor R3 fue de 2,2 l (0,58 galones). En el Ejemplo 10, la formulación de catalizador de sitio único se inyectó en R1, la formulación del catalizador de Ziegler-Natta en línea se inyectó en R2, la ES^{R1} fue del 40 % y el volumen de R3 fue de 18 l (4,8 galones). Con respecto al Ejemplo comparativo 7, el Ejemplo 11 presenta un aumento de la tasa de producción del 20,9 %. En el Ejemplo comparativo 7, la formulación de catalizador de sitio único se inyectó tanto en los reactores R1 y R2, la ES^{R1} fue del 50 % y el volumen del reactor R3 fue de 2,2 l (0,58 galones). En el Ejemplo 11, la formulación de catalizador de sitio único se inyectó en R1, la formulación del catalizador de Ziegler-Natta en línea se inyectó en R2, la ES^{R1} fue del 40 % y el volumen de R3 fue de 18 l (4,8 galones).

En las Tablas 4A-4C se empleó PIC-2 como componente catalizador de sitio único (i) y se divulgan los parámetros del proceso en solución continuo para la producción de un producto de interpolímero de etileno con un índice de fusión objetivo de 1,0 y una densidad objetivo de 0,917 g/cm³. Como se muestra en la Tabla 4A, en relación con el Ejemplo comparativo 8, el Ejemplo 12 presenta un aumento de la tasa de producción del 12,0 %. En el Ejemplo comparativo 8, la formulación de catalizador de sitio único se inyectó tanto en los reactores R1 y R2, la ES^{R1} fue del 50 % y el volumen del reactor R3 fue de 2,2 l (0,58 galones). En el Ejemplo 12, la formulación de catalizador de sitio único se inyectó en R1, la formulación del catalizador de Ziegler-Natta en línea se inyectó en R2, la ES^{R1} fue del 40 % y el volumen de R3 fue de 18 l (4,8 galones).

Dadas las condiciones de polimerización en solución continua proporcionadas en las Tablas 1A a 4C, los productos de interpolímeros de etileno resultantes se resumen en la Tabla 5. La Tabla 5 también incluye los siguientes productos disponibles en el mercado: Los Ejemplos comparativos A y D son polímeros de etileno/1-octeno de proceso en solución disponibles comercialmente producidos por NOVA Chemicals Corporation (Calgary, Alberta, Canadá) SURPASS[®] FPs117-C y SURPASS[®] FPs317-A, respectivamente; Los Ejemplos comparativos B y C son copolímeros de etileno/1-octeno de proceso en solución disponibles comercialmente y producidos por The Dow Chemical Company (Midland, Michigan, EE. UU.), Elite[®] 5401G y Elite[®] 5400G, respectivamente.

Como se muestra en la Tabla 6, Los resultados del análisis de activación neutrónica revelan residuos de catalizador en los Ejemplos 2, 5 y 8 y en el Ejemplo Comparativo D. El Ejemplo Comparativo D (SURPASS[®] FPs117-C) se produjo según el Proceso A mostrado en la Figura 3 utilizando una formulación de catalizador de sitio único tanto en R1 como en R2.

La Tabla 7A resume el Ejemplo Simulado 13 generado por ordenador, basándose en la configuración de la planta piloto de soluciones descrita anteriormente, utilizando un volumen R3 (reactor tubular) de 18 l (4,8 galones). En el Ejemplo simulado 13, se usó una formulación de catalizador de sitio único (PIC-1) en R1 y se usó una formulación de catalizador de Ziegler-Natta en línea en R2. La Tabla 7A divulga un ejemplo no limitativo de la densidad, el índice de fusión y los pesos moleculares del primero, segundo y tercer interpolímeros de etileno producidos en los tres reactores (R1, R2 y R3); estos tres interpolímeros se combinan para producir el Ejemplo 13 simulado (el producto de polímero de etileno). Para que quede claro, El ejemplo 13 simulado tiene una densidad de 0,9169 g/cm³, un índice de fusión de 1,0 dg/min, una frecuencia de ramificación de 12,1 (el número de ramificaciones de C₆ por 1000 átomos de carbono (comonomero de 1-octeno)) y una M_w/M_n de 3,11. La tasa de producción simulada del Ejemplo simulado 13 fue de 90,9 kg/h y la temperatura de salida del R3 fue de 217,1 °C.

La Tabla 7B resume el Ejemplo comparativo simulado 9 generado por ordenador, basándose en la configuración de la planta piloto de soluciones descrita anteriormente, utilizando un volumen R3 (reactor tubular) de 18 l (4,8 galones). En el Ejemplo comparativo simulado 9 se utilizó una formulación de catalizador de sitio único (PIC-1) tanto en R1 como en R2. La Tabla 7B divulga un ejemplo de la densidad, el índice de fusión y los pesos moleculares del primero, segundo y tercer interpolímeros de etileno producidos en los tres reactores (R1, R2 y R3) que se combinan para formar el Ejemplo comparativo simulado 9. La tasa de producción del Ejemplo comparativo simulado 9 fue de 82,6 kg/h y la temperatura de salida de R3 fue de 200,2 °C.

Las simulaciones por ordenador fueron coherentes con los resultados mostrados en las Tablas 1A a 4C, es decir, la tasa de producción del Ejemplo simulado 13 fue un 9,6 % superior en relación con el Ejemplo comparativo simulado 9.

Producción de la película

Las películas sopladas monocapa se produjeron en una extrusora Gloucester, cañón de 6,45 cm (2,5 pulgadas) de diámetro, 24/1 LID (Longitud del cañón/Diámetro del cañón) equipado con: un tornillo de barrera; un troquel de baja presión de 10,16 cm (4 pulgadas) de diámetro con una separación entre troqueles de 0,089 cm (35 mil), y; un anillo Western Polymer Air. Las películas sopladas, de 25 µm (1,0 mil) de grosor, se produjeron a una velocidad de salida constante de 45,4 kg/h (100 lb/h) ajustando la velocidad del tornillo extrusor, y; la altura de la línea de congelación se mantuvo en aproximadamente 40,64 cm (16 pulgadas) ajustando el aire de refrigeración. Las condiciones de procesamiento de la película soplada para los Ejemplos comparativos A, B y C y los Ejemplos 2 y 5 se describen en la Tabla 8. También se produjo película soplada monocapa a 51 µm (2,0 mil) y 89 µm (3,5 mil) para pruebas específicas.

A los Ejemplos 2 y 5 se les añadió un coadyuvante de procesamiento antes de la extrusión de la película; el coadyuvante tecnológico añadido fue Dynamar FX 5920A (disponible comercialmente en The 3M Company, St. Paul, MN, EE. UU.).

5 Como se muestra en la Tabla 8, en los procesos de película soplada, los Ejemplos 2 y 5 han mejorado la procesabilidad en relación con los Ejemplos comparativos B y C, es decir, presiones de extrusión más bajas. La mejora de la procesabilidad es muy deseable para el transformador de láminas, ya que una mejor procesabilidad significa mayores índices de producción, por ejemplo, un aumento de los kilos o libras de película producidas por hora, o de los metros o pies de película producidos por hora.

10 Las Tablas 9A y 9B muestran las propiedades físicas de las películas sopladas producidas a partir del Ejemplo 2 y el Ejemplo 5, que puede compararse con tres Ejemplos comparativos A, B y C.

15 Como se muestra en la Tabla 9A, en relación con los Ejemplos comparativos A, B y C, las películas sopladas producidas a partir de los Ejemplos 2 y 5 pueden utilizarse ventajosamente en cualquier aplicación de película en la que se desee una óptica de película mejorada, es decir, mejora del brillo de la película a 45° y/o de la turbidez de la película.

20 Como se muestra en la Tabla 9A, en relación con los Ejemplos comparativos A, B y C, las películas sopladas producidas a partir de los Ejemplos 2 y 5 pueden utilizarse ventajosamente en cualquier aplicación de película en la que se valore la mejora del impacto de dardo de la película.

25 Como se muestra en la Tabla 9A, en relación con los ejemplos comparativos B y C, las películas sopladas producidas a partir de los Ejemplos 2 y 5 pueden utilizarse ventajosamente en cualquier aplicación de película en la que se desee un desgarro Elmendorf mejorado, es decir, desgarro de Elmendorf en sentido de la máquina mejorado y/o desgarro de Elmendorf en sentido transversal mejorado.

30 Tal como se muestra en la Tabla 9B, en relación con los Ejemplos comparativos A, B y C, las películas sopladas producidas a partir del Ejemplo 2 pueden utilizarse ventajosamente en cualquier aplicación de película en la que se valore la mejora del módulo de la película, es decir, mayor módulo secante del 1 % y/o mayor módulo secante del 2 % en la dirección de la máquina y/o en la dirección transversal.

35 Como se muestra en la Tabla 9A, en relación con los Ejemplos comparativos B, las películas sopladas producidas a partir del Ejemplo 2 pueden utilizarse ventajosamente en cualquier aplicación de película en la que se desee mejorar la resistencia al desgarro por perforación-propagación.

TABLA 1A

Parámetros del catalizador del proceso de solución continuo para los Ejemplos 1-5 y los Ejemplos comparativos 1-2; dirigidos a productos de interpolímero de etileno a 1,0 l ₂ y 0,917 g/cm ³ .							
Parámetro del proceso	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2
Catalizador R1	PIC-1	PIC-1	PIC-1	PIC-1	PIC-1	PIC-1	PIC-1
Catalizador R2	ZN	ZN	ZN	ZN	ZN	PIC-1	PIC-1
R1 (i) (ppm)	0,1	0,12	0,12	0,12	0,09	0,11	0,1
R1 relación molar (ii)/(i)	100	100	100	100	100	100	100
Relación molar R1 (iv)/(ii)	0	0	0	0	0	0,3	0,3
R1 relación molar (iii)/(i)	1,1	1,1	1,1	1,1	1,2	1,2	1,2
R2 (i) (ppm)	0	0	0	0	0	0,27	0,22
R2 relación molar (ii)/(i)	0	0	0	0	0	25	25
Relación molar R2 (iv)/(ii)	0	0	0	0	0	0,3	0,3
R2 relación molar (iii)/(i)	0	0	0	0	0	1,27	1,27

(continuación)

Parámetros del catalizador del proceso de solución continuo para los Ejemplos 1-5 y los Ejemplos comparativos 1-2; dirigidos a productos de interpolímero de etileno a 1,0 I ₂ y 0,917 g/cm ³ .							
Parámetro del proceso	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2
R2 (vii) (ppm)	4,0	4,2	5,1	6,5	4,5	0	0
R2 relación molar (vi)/(v)	2,04	2,07	2,05	2,03	1,97	0	0
R2 relación molar (viii)/(vii)	1,35	1,35	1,35	1,35	1,35	0	0
R2 relación molar (ix)/(vii)	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0	0
Tasa de prod. (kg/h)	88,2	94,8	98,9	102,8	94,6	81,1	80,6
Incremento en la velocidad de producción (%)	8,8	17,6	22,7	27,5	17,4		

TABLA 1B

Parámetros adicionales del proceso de solución para los Ejemplos 1-5 y los Ejemplos comparativos 1-2.							
Parámetro del proceso	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2
R3 Volumen (L)	2,2	18	18	18	18	2,2	18
ES ^{R1} (%)	40	40	44	47	40	50	50
ES ^{R2} (%)	60	60	56	53	50	50	50
ES ^{R3} (%)	0	0	0	0	10	0	0
Concentración de etileno en R1 (% en peso)	10,3	10,3	10,3	10,3	10,3	9,8	9,8
Concentración de etileno R2 (% en peso)	15,4	15,4	16	16,4	15	13,2	12,6
Concentración de etileno R3 (% en peso)	15,4	15,4	16	16,4	15,8	13,2	12,6
((1-octeno)/(etileno)) ^{R1} (% en peso)	0,66	0,67	0,74	0,78	0,61	0,73	0,71
OS ^{R1} (%)	100	100	100	100	100	100	100
OS ^{R2} (%)	0	0	0	0	0	0	0
OS ^{R3} (%)	0	0	0	0	0	0	0
H ₂ ^{R1} (ppm)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,5	0,4
H ₂ ^{R2} (ppm)	3,7	3,5	4	16	4	0,8	0,8
H ₂ ^{R3} (ppm)	0	0	0	0	0,5	0	0
Tasa de prod. (kg/h)	88,2	94,8	98,9	102,8	94,6	81,1	80,6
Incremento en la velocidad de producción (%)	8,8	17,6	22,7	27,5	17,4		

TABLA 1C

Parámetros adicionales del proceso de solución para los Ejemplos 1-5 y los Ejemplos comparativos 1-2; producto objetivo 1,0 l ₂ y 0,917 g/cm ³ .							
Parámetro del proceso	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2
Tasa de solución total en R1 (kg/h)	360,5	358,8	410,2	449	369,9	404,1	385,7
Tasa de solución total en R2 (kg/h)	239,5	241,2	189,8	151	199,3	195,9	214,3
Tasa de solución R3 (kg/h)	0	0	0	0	30,8	0	0
Tasa de solución total (kg/h)	600	600	600	600	600	600	600
Temp. entrada en R1 (°C)	30	30	30	30	30	30	30
Temp. entrada en R2 (°C)	30	30	30	30	30	30	30
Temp. de entrada en R3 (°C)	130	130	130	130	130	130	130
Temp. media de R1 (°C)	141	141	141	141	140	140	140
Temp. media de R2 (°C)	206	206	213	218	203	195	188
Temp. salida en R3 (real) (°C)	208	214	219	223	219	195	195
Temp. salida en R3 (calc.) (°C)	207	217	223	229	223	196	193
Q ^{R1} (%)	78,2	78,2	78,2	78,2	78,2	81,6	81,6
Q ^{R2} (%)	80	80	80	80	80	83,9	83,9
Q ^(R2+R3) (%)	80,8	90	88,8	89,6	86,4	86,4	92,6
Q ^{R3} (%)	4	49,8	44	48	57	15,4	54
Q ^T (%)	93,4	93,1	93,1	93,4	90,7	91,9	95,6
Tasa de prod. (kg/h)	88,2	94,8	98,9	102,8	94,6	81,1	80,6
Incremento en la velocidad de producción (%)	8,8	17,6	22,7	27,5	17,4		

TABLA 2A

Parámetros del catalizador del proceso de solución continua para: Ejemplos 6 y 7 y Ejemplo comparativo 3, dirigidos a productos de interpolímeros de etileno a 0,65 I ₂ y 0,916 g/cm ³ , y; Ejemplo 8 y Ejemplo comparativo 4, dirigidos a productos de interpolímero de etileno a 4,0 I ₂ y 0,917 g/cm ³ .					
Parámetro del proceso	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo 8	Ejemplo comparativo 4
Catalizador R1	PIC-1	PIC-1	PIC-1	PIC-1	PIC-1
Catalizador R2	ZN	ZN	PIC-1	ZN	PIC-1
R1 (i) (ppm)	0,09	0,1	0,07	0,11	0,25
R1 relación molar (ii)/(i)	100	100	100	100	100
Relación molar R1 (iv)/(ii)	0	0	0,3	0	0,3
R1 relación molar (iii)/(i)	1,1	1,1	1,2	1,1	1,1
R2 (i) (ppm)	0	0	0,14	0	0,17
R2 relación molar (ii)/(i)	0	0	25	0	25
Relación molar R2 (iv)/(ii)	0	0	0,3	0	0,3
R2 relación molar (iii)/(i)	0	0	1,27	0	1,27
R2 (vii) (ppm)	3,2	4,8	0	4,8	0
R2 relación molar (vi)/(v)	1,98	1,98	0	2,03	0
R2 relación molar (viii)/(vii)	1,35	1,35	0	1,35	0
R2 relación molar (ix)/(vii)	0,35	0,35	0	0,35	0
Tasa de prod. (kg/h)	85,2	94	75,6	99,7	81,4
Incremento en la velocidad de producción (%)	12,7	24,3		22,4	

TABLA 2B

Parámetros adicionales del proceso de disolución para los Ejemplos 6-8 y los Ejemplos comparativos 3 y 4.					
Parámetro del proceso	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo 8	Ejemplo comparativo 4
R3 Volumen (L)	18	18	2,2	18	2,2
ES ^{R1} (%)	40	47	50	40	45
ES ^{R2} (%)	60	53	50	60	55
ES ^{R3} (%)	0	0	0	0	0
Concentración de etileno R1 (% en peso)	10,3	10,3	10,3	9,6	9,3
Concentración de etileno R2 (% en peso)	13,7	14,9	12,7	15,5	13,5
Concentración de etileno R3 (% en peso)	13,7	14,9	12,7	15,5	13,5
((1-octeno)/(etileno)) ^{R1} (% en peso)	0,63	0,66	0,81	0,79	0,65
OS ^{R1} (%)	100	100	83,3	100	100
OS ^{R2} (%)	0	0	16,7	0	0
OS ^{R3} (%)	0	0	0	0	0
H ₂ ^{R1} (ppm)	0,2	0,2	1,3	1,5	1
H ₂ ^{R2} (ppm)	1	1	0,8	15	1,4
H ₂ ^{R3} (ppm)	0	0	0	0	0
Tasa de prod. (kg/h)	85,2	94	75,6	99,7	81,4
Incremento en la velocidad de producción (%)	12,7	24,3		22,4	

TABLA 2C

Parámetros adicionales del proceso de disolución para los Ejemplos 6-8 y los Ejemplos comparativos 3 y 4.					
Parámetro del proceso	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo 8	Ejemplo comparativo 4
Tasa de solución total en R1 (kg/h)	319,9	409,1	369,9	386,6	391,9
Tasa de solución total en R2 (kg/h)	280,1	190,9	230,1	213,4	208,1
Tasa de solución R3 (kg/h)	0	0	0	0	0
Tasa de solución total global (kg/h)	600	600	600	600	600
Temp. entrada en R1 (°C)	30	30	30	30	30
Temp. entrada en R2 (°C)	30	30	30	30	30
Temp. de entrada en R3 (°C)	130	130	130	130	130
Temp. media de R1 (°C)	140,3	140,1	140,2	140,6	144,1
Temp. media de R2 (°C)	187,8	202,5	185,7	208,3	194,9
Temp. salida en R3 (real) (°C)	198,4	212,1	186	216,7	196
Temp. salida en R3 (calc.) (°C)	200,4	215,3	187,6	222,2	197,1
Q ^{R1} (%)	78,2	78,2	78,2	82,6	88,5
Q ^{R2} (%)	80	80	81	80	81,2
Q ^{R2+R3} (%)	92	92,5	83,7	92,4	84,2
Q ^{R3} (%)	60	62,4	14,1	62,2	16,1
Q ^T (%)	94,5	95,2	90,1	94,9	90,5
Tasa de prod. (kg/h)	85,2	94	75,6	99,7	81,4
Incremento en la velocidad de producción (%)	12,7	24,3		22,4	

TABLA 3A

Parámetros del catalizador del proceso de solución continua para: Ejemplo 9 y Ejemplo comparativo 5, dirigidos a productos de interpolímero de etileno a 0,85 I ₂ y 0,919 g/cm ³ ; Ejemplo 10 y Ejemplo comparativo 6, dirigidos a productos de interpolímeros de etileno a 0,85 I ₂ y 0,924 g/cm ³ , y; Ejemplo 11 y Ejemplo comparativo 7, dirigidos a productos de interpolímero de etileno a 1,0 I ₂ y 0,912 g/cm ³ .						
Parámetro del proceso	Ejemplo 9	Ejemplo comparativo 5	Ejemplo 10	Ejemplo comparativo 6	Ejemplo 11	Ejemplo comparativo 7
Catalizador R1	PIC-1	PIC-1	PIC-1	PIC-1	PIC-1	PIC-1
Catalizador R2	ZN	PIC-1	ZN	PIC-1	ZN	PIC-1
R1 (i) (ppm)	0,1	0,15	0,47	0,12	0,1	0,08
R1 relación molar (ii)/(i)	100	100	50	100	100	100
Relación molar R1 (iv)/(ii)	0	0,3	0	0,3	0	0,3
R1 relación molar (iii)/(i)	1,1	1,2	1,1	1,2	1,1	1,2

(continuación)

Parámetros del catalizador del proceso de solución continua para: Ejemplo 9 y Ejemplo comparativo 5, dirigidos a productos de interpolímero de etileno a 0,85 I ₂ y 0,919 g/cm ³ ; Ejemplo 10 y Ejemplo comparativo 6, dirigidos a productos de interpolímeros de etileno a 0,85 I ₂ y 0,924 g/cm ³ , y; Ejemplo 11 y Ejemplo comparativo 7, dirigidos a productos de interpolímero de etileno a 1,0 I ₂ y 0,912 g/cm ³ .						
Parámetro del proceso	Ejemplo 9	Ejemplo comparativo 5	Ejemplo 10	Ejemplo comparativo 6	Ejemplo 11	Ejemplo comparativo 7
R2 (i) (ppm)	0	0,3	0	0,08	0	0,42
R2 relación molar (ii)/(i)	0	25	0	25	0	25
Relación molar R2 (iv)/(ii)	0	0,3	0	0,3	0	0,3
R2 relación molar (iii)/(i)	0	1,27	0	1,5	0	1,2
R2 (vii) (ppm)	4	0	3,3	0	4,7	0
R2 relación molar (vi)/(v)	2,03	0	1,98	0	2,03	0
R2 relación molar (viii)/(vii)	1,35	0	1,35	0	1,35	0
R2 relación molar (ix)/(vii)	0,35	0	0,35	0	0,35	0
Tasa de prod. (kg/h)	98,2	76	84	76	92,3	76,3
Incremento en la velocidad de producción (%)	29,2		10,5		20,9	

TABLA 3B

Parámetros adicionales del proceso de solución para los ejemplos 9-11 y los Ejemplos comparativos 5-7.						
Parámetro del proceso	Ejemplo 9	Ejemplo comparativo 5	Ejemplo 10	Ejemplo comparativo 6	Ejemplo 11	Ejemplo comparativo 7
R3 Volumen (L)	18	2,2	18	2,2	18	2,2
ES ^{R1} (%)	40	45	40	45	40	50
ES ^{R2} (%)	60	55	60	55	60	50
ES ^{R3} (%)	0	0	0	0	0	0
Concentración de etileno R1 (% en peso)	10,2	9,9	8,1	8,4	9,2	9,9
Concentración de etileno R2 (% en peso)	15,7	13,1	14	13,1	14,6	11,6
Concentración de etileno R3 (% en peso)	15,7	13,1	14	13,1	14,6	11,6
((1-octeno))/(etileno)) ^{R1} (% en peso)	0,68	0,51	0,29	0,32	0,77	0,96
OS ^{R1} (%)	100	100	100	100	100	100
OS ^{R2} (%)	0	0	0	0	0	0
OS ^{R3} (%)	0	0	0	0	0	0
H ₂ ^{R1} (ppm)	0,2	0,8	0,2	1,2	0,2	0,7
H ₂ ^{R2} (ppm)	10	0,8	2	0,8	1	0,9
H ₂ ^{R3} (ppm)	0	0	0	0	0	0

(continuación)

Parámetros adicionales del proceso de solución para los ejemplos 9-11 y los Ejemplos comparativos 5-7.						
Parámetro del proceso	Ejemplo 9	Ejemplo comparativo 5	Ejemplo 10	Ejemplo comparativo 6	Ejemplo 11	Ejemplo comparativo 7
Tasa de prod. (kg/h)	98,2	76	84	76	92,3	76,3
Incremento en la velocidad de producción (%)	29,2		10,5		20,9	

TABLA 3C

Parámetros adicionales del proceso de solución para los ejemplos 9-11 y los Ejemplos comparativos 5-7.						
Parámetro del proceso	Ejemplo 9	Ejemplo comparativo 5	Ejemplo 10	Ejemplo comparativo 6	Ejemplo 11	Ejemplo comparativo 7
Tasa de solución total en R1 (kg/h)	368,3	358,1	414,2	420,3	382,3	352,6
Tasa de solución total en R2 (kg/h)	231,7	241,9	185,8	179,7	217,7	247,4
Tasa de solución R3 (kg/h)	0	0	0	0	0	0
Tasa de solución total global (kg/h)	600	600	600	600	600	600
Temp. entrada en R1 (°C)	30	30	30	30	30	30
Temp. entrada en R2 (°C)	30	30	30	30	30	30
Temp. de entrada en R3 (°C)	130	130	130	130	130	130
Temp. media de R1 (°C)	140,2	136,7	135,6	130	134,8	140,5
Temp. media de R2 (°C)	208,7	188	189,3	190	198,7	182
Temp. salida en R3 (real) (°C)	215,7	191	201,9	190,1	209,9	187,8
Temp. salida en R3 (calc.) (°C)	222,1	190,7	201,3	192	210,2	182,7
Q^{R1} (%)	78,2	79	94	86,1	82	80,7
Q^{R2} (%)	80	81	77,5	82,5	80	87,8
Q^{R2+R3} (%)	91,6	84,6	90,1	85,5	90,8	89,3
Q^{R3} (%)	58,2	19	56,2	17	54	12
Q^T (%)	94,3	90,1	93,9	91,1	93,8	93,6
Tasa de prod. (kg/h)	98,2	76	84	76	92,3	76,3
Incremento en la velocidad de producción (%)	29,2		10,5		20,9	

TABLA 4A

Parámetros del catalizador del proceso de solución continua para: Ejemplo 12 y Ejemplo comparativo 8, dirigidos a productos de interpolímero de etileno a 1,0 l ₂ y 0,917 g/cm ³ .		
Parámetro del proceso	Ejemplo 12	Ejemplo comparativo 8
Catalizador R1	PIC-2	PIC-2
Catalizador R2	ZN	PIC-2
R1 (i) (ppm)	0,21	0,14
R1 relación molar (ii)/(i)	40	100
Relación molar R1 (iv)/(ii)	0,1	0,5
R1 relación molar (iii)/(i)	1,23	1,2
R2 (i) (ppm)	0	0,38
R2 relación molar (ii)/(i)	0	30
Relación molar R2 (iv)/(ii)	0	0,5
R2 relación molar (iii)/(i)	0	1,5
R2 (vii) (ppm)	4,7	0
R2 relación molar (vi)/(v)	2,02	0
R2 relación molar (viii)/(vii)	1,35	0
R2 relación molar (ix)/(vii)	0,35	0
Tasa de prod. (kg/h)	85,9	76,7
Incremento en la velocidad de producción (%)	12 %	

TABLA 4B

Parámetros adicionales del proceso en solución para el Ejemplo 12 y el Ejemplo comparativo 8.		
Parámetro del proceso	Ejemplo 12	Ejemplo comparativo 8
R3 Volumen (L)	18	2,2
ES ^{R1} (%)	40	50
ES ^{R2} (%)	60	50
ES ^{R3} (%)	0	0
Concentración de etileno R1 (% en peso)	8,3	9,1
Concentración de etileno R2 (% en peso)	14,1	13,4
Concentración de etileno R3 (% en peso)	14,1	0
((1-octeno)/(etileno)) ^{R1} (% en peso)	0,38	0,37
OS ^{R1} (%)	100	100
OS ^{R2} (%)	0	0
OS ^{R3} (%)	0	0
H ₂ ^{R1} (ppm)	0,2	0,5
H ₂ ^{R2} (ppm)	6,9	0,5
H ₂ ^{R3} (ppm)	0	0
Tasa de prod. (kg/h)	85,9	76,7
Incremento en la velocidad de producción (%)	12 %	

TABLA 4C

Parámetros adicionales del proceso en solución para el Ejemplo 12 y el Ejemplo comparativo 8.		
Parámetro del proceso	Ejemplo 12	Ejemplo comparativo 8
Tasa de solución total en R1 (kg/h)	407,4	439,8
Tasa de solución total en R2 (kg/h)	192,6	160,2
Tasa de solución R3 (kg/h)	0	0
Tasa de solución total global (kg/h)	600	600
Temp. entrada en R1 (°C)	30	30
Temp. entrada en R2 (°C)	30	30
Temp. de entrada en R3 (°C)	130	130
Temp. media de R1 (°C)	135	141
Temp. media de R2 (°C)	193	191
Temp. salida en R3 (real) (°C)	207	186
Temp. salida en R3 (calc.) (°C)	204	193
Q ^{R1} (%)	91	89
Q ^{R2} (%)	80	79
Q ^{R2+R3} (%)	91	81,5
Q ^{R3} (%)	55	12
Q ^T (%)	94,3	89,7
Tasa de prod. (kg/h)	85,9	76,7
Incremento en la velocidad de producción (%)	12 %	

TABLA 5

Propiedades físicas de los Ejemplos divulgados y de los Ejemplos comparativos.							
Ejemplo	Datos de proceso de apoyo	Densidad (g/cm ³)	Índice de fusión I ₂ (g/10 min)	Exponente de tensión	M _w	M _w /M _n	CDBI ₅₀
Ejemplo 1	Tablas 1A-1C	0,9169	0,88	1,23	109444	3,09	74,8
Ejemplo 2		0,9160	1,04	1,26	104966	3,66	71,6
Ejemplo 3		0,9164	0,90	1,27	111344	3,78	67,3
Ejemplo 4		0,9154	0,97	1,33	109146	4,20	67,1
Ejemplo 5		0,9163	1,04	1,23	110808	3,39	67,5
Ejemplo comp. 1		0,9152	1,04	1,28	97646	3,44	75,0
Ejemplo comp. 2		0,9147	1,06	1,29	92762	3,15	73,7
Ejemplo 6	Tablas 2A-2C	0,9152	0,67	1,23	113893	2,87	69,0
Ejemplo 7		0,9155	0,70	1,24	114401	3,88	65,7
Ejemplo comp. 3		0,9150	0,58	1,27	112210	2,79	74,0
Ejemplo 8	Tablas 2A-2C	0,9176	4,64	1,25	70452	3,83	68,2
Ejemplo comp. 4		0,9154	4,10	1,23	68320	2,41	80,7
Ejemplo 9	Tablas 3A-3C	0,9190	0,91	1,38	112368	4,00	68,9
Ejemplo comp. 5		0,9197	0,85	1,28	101971	2,67	85,6
Ejemplo 10	Tablas 3A-3C	0,9232	0,94	1,24	110036	2,60	53,6
Ejemplo comp. 6		0,9233	0,82	1,21	n/d	n/d	n/d
Ejemplo 11	Tablas 3A-3C	0,9113	0,91	1,24	109556	2,86	71,6
Ejemplo comp. 7		0,9112	1,02	1,30	97302	4,09	n/d
Ejemplo 12	Tablas 4A-4C	0,9171	1,11	1,23	103551	2,42	33,2
Ejemplo comp. 8		0,9162	0,96	1,30	94536	2,88	92,1
Ejemplo comp. A	n/d	0,9176	0,86	1,26	99674	3,34	73,5
Ejemplo comp. B	n/d	0,9179 ^a	1,0	1,33	98469	2,74	57,1
Ejemplo comp. C	n/d	0,9161	1,0	1,35	102142	2,63	62,8
Ejemplo comp. D	n/d	0,9171	4,1	1,22	67106	2,21	83,2

^a Densidad de la resina base 0,9165 g/cm³ (corregida); suministrada en el Comparativo B, contiene 2500 ppm de antibloqueo.

TABLA 6

Datos del análisis de activación neutrónica para los Ejemplos 2, 5 y 8 y el Ejemplo Comparativo D.					
Ejemplo	Densidad (g/cm ³)	Índice de fusión I ₂ (g/10 min)	Análisis elemental mediante análisis por activación neutrónica		
			Ti (ppm)	Al (ppm)	Mg (ppm)
Ejemplo 2	0,9160	1,04	7,4 ± 0,4	97 ± 4	199 ± 8
Ejemplo 5	0,9163	1,04	6,7 ± 0,6	140 ± 6	287 ± 12
Ejemplo 8	0,9176	4,64	7,6 ± 0,5	177 ± 7	365 ± 15
Ejemplo comparativo D	0,9171	4,10	0,35 ± 0,04	9,1 ± 0,4	<1 ^a

^a concentración indetectable de magnesio

TABLA 7A

Ejemplo 13 Simulado generado por ordenador: formulación de catalizador de sitio único en R1 (PIC-1); formulación de catalizador de Ziegler-Natta en línea en R2; R3 18 l (4,8 galones); tasa de producción 90,9 kg/h, y; Temperatura de salida de R3 217,1 °C.				
Propiedad física simulada	Reactor 1 (R1) Primer interpolímero de etileno	Reactor 2 (R2) Segundo interpolímero de etileno	Reactor 3 (R3) Tercer interpolímero de etileno	Ejemplo simulado 13
Porcentaje en peso (%)	36,2	56,3	7,5	100
M _n	63806	25653	20520	31963
M _w	129354	84516	67281	99434
M _z	195677	198218	162400	195074
Polidispersidad (M _w /M _n)	2,03	3,29	3,28	3,11
Frecuencia de ramificación (ramificaciones C ₆ por 1000C)	12,6	11,4	15,6	12,1
CDBI ₅₀ (%) (intervalo)	de 90 a 95	de 55 a 60	de 45 a 55	de 65 a 70
Densidad (g/cm ³)	0,9087	0,9206	0,9154	0,9169
Índice de fusión (dg/min)	0,31	1,92	4,7	1,0

TABLA 7B

Ejemplo comparativo simulado 9 generado por ordenador: formulación de catalizador de sitio único en R1 (PIC-1) y R2 (PIC-1); R3 18 l (4,8 galones); tasa de producción 82,6 kg/h, y; Temperatura de salida de R3 200,2 °C.				
Propiedad física simulada	Reactor 1 (R1) Primer interpolímero de etileno 1	Reactor 2 (R2) Segundo interpolímero de etileno 2	Reactor 3 (R3) Tercer interpolímero de etileno 3	Ejemplo comparativo simulado 9
Porcentaje en peso (%)	45,1	49,9	5,0	100
M _n	91365	15325	9440	23386
M _w	186753	30650	20424	100602
M _z	283433	45975	32901	244909
Polidispersidad (M _w /M _n)	2,04	2,00	2,16	4,30
Frecuencia de ramificación (ramificaciones C ₆ por 1000C)	13,2	14,1	18,7	13,9
CDBI ₅₀ (%) (intervalo)	de 90 a 95	de 80 a 90	de 70 a 75	de 65 a 75
Densidad (g/cm ³)	0,9038	0,9213	0,9186	0,9170
Índice de fusión (dg/min)	0,8	89,0	446	1,02

TABLA 8

Las condiciones de procesado de la película soplada tienen como objetivo una película de 25 µm (1,0 mil) y un rendimiento de 45,3 kg/h (100 lb/h).						
Parámetros de procesamiento	Unidades	Ejemplo 2	Ejemplo 5	Ejemplo comparativo A	Ejemplo comparativo B	Ejemplo comparativo C
Adyuvantes de procesamiento	Ppm	800	800	0	0	0
Salida (lb/h)	lb/h	100	100	100	100	100
Zona 1 del tambor	°F	420	420	420	420	420

(continuación)

Las condiciones de procesado de la película soplada tienen como objetivo una película de 25 µm (1,0 mil) y un rendimiento de 45,3 kg/h (100 lb/h).						
Parámetros de procesamiento	Unidades	Ejemplo 2	Ejemplo 5	Ejemplo comparativo A	Ejemplo comparativo B	Ejemplo comparativo C
Zona 2 del tambor	°F	400	400	400	400	400
Zona 3 del tambor	°F	400	400	400	401	401
Zona 4 del tambor	°F	400	400	400	400	400
Zona 9 de adaptador	°F	420	420	420	420	420
Zona 10 de bloque	°F	420	420	420	420	420
Zona 11 de troquel	°F	420	420	420	420	420
Zona 12 de troquel	°F	440	440	440	440	440
Temperatura de Fusión	°F	426	426	431	430	428
Presión del extrusor	Psi	3920	3725	3778	4205	4070
Corriente del extrusor	Amp	36,3	36,0	38,3	36,4	37,5
Tensión del extrusor	Voltios	190	188	190	190	185
Medidor Magnehelic	pulg./H ₂ O	9,8	12,0	12,3	10,0	10,0
Velocidad del tornillo	Rpm	41	40	41	42	41
Velocidad de rodillo presor	pies/min	130	130	130	130	132
Altura de la línea de congelación	In	16	16	16	16	17
Producción específica	lb/(h·rpm)	2,4	2,5	2,4	2,4	2,4
Potencia específica	lb/(h amp)	2,8	2,8	2,6	2,7	2,7
Energía específica	W/lb/h	69,0	67,7	72,8	69,2	69,4

TABLA 9A

Propiedades físicas de las películas sopladas de los Ejemplos y del Ejemplo comparativo; espesor de película de 25 µm (1,0 mil) salvo indicación contraria.							
Propiedad física	Unidades	Método	Ejemplo 2	Ejemplo 5	Ejemplo comparativo A	Ejemplo comparativo B	Ejemplo comparativo C
Espesor de película	mil	Micrómetro	1,03	1,07	1,01	1,02	1,00
Impacto de dardo	g/mil	Método A de la norma ASTM D1709	569	746	478	478	556
Punción lubricada	J/mm	Interna	74	79	66	30	99
Punción	J/mm	Norma ASTM D5748	71	n/d	72	18	119
Carga máxima Dynatup	Lb	Interna	6,23	n/d	5,54	5,46	6,03

(continuación)

Propiedades físicas de las películas sopladas de los Ejemplos y del Ejemplo comparativo; espesor de película de 25 µm (1,0 mil) salvo indicación contraria.							
Propiedad física	Unidades	Método	Ejemplo 2	Ejemplo 5	Ejemplo comparativo A	Ejemplo comparativo B	Ejemplo comparativo C
Energía total Dynatup	ft-lb	Interna	0,99	n/d	0,51	0,58	1,02
Energía Dynatup con carga máxima	ft-lb	Interna	0,84	n/d	0,5	0,57	0,93
Desgarro en MD	g/mil	Norma ASTM D1922	300	291	314	261	288
Desgarro en TD	g/mil	Norma ASTM D1922	541	524	488	477	470
Propagación de pinchazos MD	N	Norma ASTM D2582	19,4	n/d	19,7	18,6	n/d
Propagación de pinchazos TD	N	Norma ASTM D2582	22,0	n/d	21,7	20,8	n/d
Brillo a 45°		Norma ASTM D2457	80,0	82,2	47,9	66,5	74,8
Turbidez	%	Norma ASTM D1003	4,4	3,5	10,8	8,7	4,6
Extraíbles de hexano en la película ^a	% en peso	21 CFR §177.1520	1,01	1,02	0,62	0,63	0,64
Inicio de la adherencia a 1,0 N ^b	°C	Interna	100	96,6	104,6	96	92
Resistencia máxima a la adhesión en caliente ^b	N	Interna	4,5	4,3	4,6	4,1	4,6
Temperatura máxima de adherencia en caliente ^b	°C	Interna	125	115	125	130	115
S.I.T. a 4,4 N/13 mm ^b	°C	Interna	98	100	97	99	96
^a = película de 89 µm (3,5 mil)							
^b = película de film 51 µm (2,0 mil)							

TABLA 9B

Propiedades físicas de las películas sopladas de los Ejemplos y del Ejemplo comparativo; el grosor de la película fue de 25 µm (1,0 mil).							
Propiedad física	Unidades	Método	Ejemplo 2	Ejemplo 5	Ejemplo comparativo A	Ejemplo comparativo B	Ejemplo comparativo C
Espesor de película	mil	Micrómetro	1,03	1,07	1,01	1,02	1,00
1 % de módulo secante MD	MPa	Interna	164	136	136	147	155
1 % de módulo secante TD	MPa	Interna	177	158	143	169	160
2 % de módulo secante MD	MPa	Interna	147	128	120	127	133
2 % de módulo secante TD	MPa	Interna	150	138	125	141	132
Prom. 2 % de módulo secante	MPa	Interna	149	133	123	134	133
Resis. a la tracción a rotura MD	MPa	Norma ASTM D882	50,5	55,1	46,2	35,2	50,1
Resis. a la tracción a rotura TD	MPa	Norma ASTM D882	49	51,8	40,4	31,7	46,1
Alargamiento a la rotura MD	%	Norma ASTM D882	536	551	539	468	536
Alargamiento a la rotura TD	%	Norma ASTM D882	757	782	753	662	752
Lím. de elasticidad a la tracción MD	MPa	Norma ASTM D882	9,1	9,2	8,5	8,6	9,4
Lím. de elasticidad a la tracción TD	MPa	Norma ASTM D882	9,4	9,1	8,6	8,8	9,2
Alarg. a la tracción en el límite MD	%	Norma ASTM D882	14	14	14	15	14
Alarg. a la tracción en el límite TD	%	Norma ASTM D882	15	15	22	22	16
Tenacidad de la película, Energía total a la rotura MD	ft·lb/pulg ³	Norma ASTM D882	1198	1319	1110	927	1306
Tenacidad de la película, Energía total a la rotura TD	ft·lb/pulg ³	Norma ASTM D882	1198	1727	1408	1078	1551
Tenacidad de la película, Prom. Energía total a la rotura	ft·lb/pulg ³	Norma ASTM D882	1198	1523	1259	1003	1429

Aplicabilidad industrial

5 Un proceso mejorado para la (co)polimerización de etileno y, opcionalmente, uno o más monómeros de alfa olefinas permite alcanzar índices de producción mejorados. Los polímeros que se producen mediante la presente invención son adecuados para la preparación de una amplia variedad de productos, como las películas de plástico; perfiles extruidos y piezas moldeadas.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso de polimerización en solución continuo que comprende:

- i) inyectar etileno, un disolvente del proceso, una formulación de catalizador de sitio único, opcionalmente una o más α -olefinas y opcionalmente hidrógeno en un primer reactor para producir una primera corriente de salida que contiene un primer interpolímero de etileno en dicho disolvente de proceso;
- ii) hacer pasar dicha primera corriente de salida a un segundo reactor e inyectar en dicho segundo reactor, etileno, dicho disolvente de proceso, una primera formulación de catalizador heterogéneo, opcionalmente una o más α -olefinas y opcionalmente hidrógeno para producir una segunda corriente de salida que contiene un segundo interpolímero de etileno y dicho primer interpolímero de etileno en dicho disolvente de proceso;
- iii) hacer pasar dicha segunda corriente de salida de la etapa (ii) a un tercer reactor y opcionalmente inyectar en dicho tercer reactor, etileno, disolvente del proceso, una o más α -olefinas, hidrógeno y una segunda formulación de catalizador heterogéneo para producir una tercera corriente de salida que contiene un tercer interpolímero de etileno opcional, dicho segundo interpolímero de etileno y dicho primer interpolímero de etileno en dicho disolvente de proceso;
- iv) separar las fases de dicha tercera corriente de salida para recuperar un producto de interpolímero de etileno que comprende dicho primer interpolímero de etileno, dicho segundo interpolímero de etileno y dicho tercer interpolímero de etileno opcional;

en donde, la tasa de producción aumenta al menos un 9 % con respecto a un proceso de polimerización en solución continuo en donde dicha primera formulación de catalizador heterogéneo y dicha segunda formulación de catalizador heterogéneo opcional se sustituyen por dicha formulación de catalizador de sitio único; en donde la tasa de producción se mide en kilogramos de dicho producto de interpolímero de etileno producido por hora;

en donde el proceso comprende opcionalmente además:

añadir un desactivador del catalizador A a dicha segunda corriente de salida de la etapa (ii), aguas abajo de dicho segundo reactor, formando una solución A desactivada; o añadir un desactivador de catalizador B a dicha tercera corriente de salida, aguas abajo de dicho tercer reactor, formando una solución B desactivada; y separar las fases de dicha solución A o B desactivada para recuperar dicho producto de interpolímero de etileno; en donde el proceso comprende además opcionalmente añadir un pasivizador a dicha solución A o B desactivada, formando una solución pasivizada, y separar por fases dicha solución pasivizada para recuperar dicho producto de interpolímero de etileno;

en donde dicha formulación de catalizador de sitio único comprende:

- a) un componente (i) definido por la fórmula:



en donde L^A se selecciona entre el grupo que consiste en ciclopentadienilo sin sustituir, ciclopentadienilo sustituido, indenilo sin sustituir, indenilo sustituido, fluorenilo sin sustituir y fluorenilo sustituido;

M es un metal seleccionado entre titanio, hafnio y circonio;

PI es un ligando de fosfinimina;

Q se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un radical hidrocarbilo C_{1-10} , un radical alcoxi C_{1-10} y un radical óxido de arilo C_{5-10} ; en donde cada uno de dichos radicales hidrocarbilo, alcoxi y óxido de arilo pueden estar sin sustituir o sustituidos adicionalmente con un átomo de halógeno, un radical alquilo C_{1-18} , un radical alcoxi C_{1-8} , un radical arilo o ariloxi C_{6-10} , un radical amido que está sin sustituir o sustituido con hasta dos radicales alquilo C_{1-8} o un radical fosforo que está sin sustituir o sustituido con hasta dos radicales alquilo C_{1-8} ;

en donde a es 1; b es 1; n es 1 o 2; y (a+b+n) es equivalente a la valencia del metal M;

- b) un cocatalizador de alumoxano;

- c) un activador iónico de boro; y

- d) opcionalmente, un fenol impedido; y

en donde dicha primera y dicha segunda formulación de catalizador heterogéneo son cada una independientemente una formulación de catalizador de Ziegler-Natta, en donde el componente de compuesto metálico de la formulación de catalizador de Ziegler-Natta se define mediante la fórmula $M(X)_n$ o $MO(X)_n$; en donde M representa titanio, circonio o hafnio, O representa oxígeno, X representa cloro o bromo y n es un número entero que satisface el estado de oxidación del metal M.

2. El proceso de la reivindicación 1, en donde una relación molar de dicho activador iónico de boro a dicho componente (i) en dicho primer reactor es de 0,1:1 a 10:1; una relación molar de dicho cocatalizador de alumoxano a dicho componente (i) en dicho primer reactor es de 1:1 a 1000:1; y; una relación molar de dicho fenol impedido opcional a dicho cocatalizador de alumoxano en dicho primer reactor es de 0,0:1 a 10:1, en donde dicho cocatalizador de alumoxano es opcionalmente un metilalumoxano (MAO) y dicho activador iónico de boro es opcionalmente

tetraquis(pentafluorofenil)borato de tritilo.

3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dichas formulaciones primera y segunda de catalizador heterogéneo son una primera y una segunda formulación de catalizador de Ziegler-Natta en línea, formándose opcionalmente en un proceso en línea que comprende:

- i) formar una primera mezcla de producto en un primer conjunto catalizador heterogéneo combinando una corriente S1 y una corriente S2 y permitiendo que dicha primera mezcla de producto se equilibre durante un HUT-1 segundos, en donde HUT-1 es preferentemente de 5 segundos a 70 segundos; en donde dicha corriente S1 comprende un compuesto de magnesio y un alquilo de aluminio en dicho disolvente del proceso y dicha corriente S2 comprende un compuesto de cloruro en dicho disolvente del proceso;
- ii) formar una segunda mezcla de producto en dicho primer conjunto catalizador heterogéneo combinando dicha primera mezcla de producto con una corriente S3 y permitiendo que dicha segunda mezcla de producto se equilibre durante un HUT-2 segundos, en donde HUT-2 es preferentemente de 2 segundos a 50 segundos; en donde dicha corriente S3 comprende el compuesto metálico en dicho disolvente del proceso;
- iii) formar dicha primera y dicha segunda formulación de catalizador de Ziegler-Natta en línea en dicho primer conjunto catalizador heterogéneo combinando dicha segunda mezcla de productos con una corriente S4 y permitiendo que dichas formulaciones catalizadoras de Ziegler-Natta en línea primera y segunda se equilibren durante un HUT-3 segundos antes de dicha inyección en el segundo reactor y dicha inyección opcional en el tercer reactor, en donde HUT-3 es preferentemente de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 15 segundos; en donde dicha corriente S4 comprende un cocatalizador de alquilaluminio en dicho disolvente de proceso;
- iv) opcionalmente, se omite dicha etapa iii) y dichas formulaciones catalizadoras de Ziegler-Natta en línea primera y segunda se forman en el interior de dicho segundo reactor y, opcionalmente, en el interior de dicho tercer reactor; en donde, dicha segunda mezcla de producto se equilibra durante otros HUT-3 segundos y se inyecta en dicho segundo reactor y opcionalmente en dicho tercer reactor, y dicha corriente S4 se inyecta independientemente en dicho segundo reactor y opcionalmente en dicho tercer reactor, y;
- v) opcionalmente, dicha segunda formulación de catalizador de Ziegler-Natta en línea se forma realizando las etapas i) a iii) y la etapa opcional iv) en un segundo conjunto catalizador heterogéneo, en donde se forma la segunda formulación de catalizador Ziegler-Natta en línea y se inyecta en dicho tercer reactor.

4. El proceso de la reivindicación 3, en donde;

- i) dicho compuesto de magnesio es definido por la fórmula $Mg(R^1)_2$, en donde los grupos R^1 pueden ser iguales o diferentes;
- ii) dicho alquilo de aluminio se define por la fórmula $Al(R^3)_3$, en donde los grupos R^3 pueden ser iguales o diferentes;
- iii) dicho compuesto de cloro se define por la fórmula R^2Cl ;
- iv) dicho compuesto metálico se define por las fórmulas $M(X)_n$ o $MO(X)_n$, en donde M representa titanio, circonio o hafnio, O representa oxígeno, X representa cloro o bromo y n es un número entero que satisface el estado de oxidación del metal M, y;
- v) dicho cocatalizador de alquilaluminio se define por la fórmula $Al(R^4)_p(OR^5)_q(X)_r$, en donde los grupos R^4 pueden ser grupos hidrocarbilo iguales o diferentes, los grupos OR^5 pueden ser iguales o diferentes y $(p+q+r) = 3$, con la condición de que p sea mayor de 0;

en donde R^1 , R^2 , R^3 , R^4 y R^5 representan grupos hidrocarbilo que tienen de 1 a 10 átomos de carbono; opcionalmente, R^2 puede ser un átomo de hidrógeno.

5. El proceso de la reivindicación 3, en donde una relación molar de dicho alquilo de aluminio a dicho compuesto de magnesio en dicho segundo y opcionalmente dicho tercer reactor es de 3,0:1 a 70:1; una relación molar entre dicho compuesto de cloro y dicho compuesto de magnesio en dicho segundo y opcionalmente dicho tercer reactor es de 1,0:1 a 4,0:1; una relación molar de dicho co-catalizador de alquil aluminio a dicho compuesto metálico en dicho segundo y opcionalmente dicho tercer reactor es de 0:1 a 10:1, y; una relación molar entre dicho alquilo de aluminio y dicho compuesto metálico en dicho segundo y opcionalmente dicho tercer reactor es de 0,05:1 a 2:1.

6. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dichas formulaciones primera y segunda de catalizador heterogéneo son una primera y una segunda formulación de catalizador de Ziegler-Natta por lotes, formado opcionalmente en un proceso discontinuo que comprende:

- i) formar dicha primera formulación de catalizador de Ziegler-Natta por lotes combinando una corriente S5 y una corriente S4 e inyectando dicha primera formulación de catalizador de Ziegler-Natta por lotes en dicho segundo reactor, en donde dicha corriente S4 comprende un cocatalizador de alquilaluminio en dicho disolvente de proceso y la corriente S5 comprende un primer procatalizador de Ziegler-Natta por lotes en dicho disolvente del proceso;
- ii) opcionalmente, formar dicha segunda formulación de catalizador de Ziegler-Natta por lotes combinando una corriente S6 y dicha corriente S4 y, opcionalmente, inyectar dicha segunda formulación de catalizador de Ziegler-Natta por lotes en dicho tercer reactor, en donde dicha corriente S6 comprende un segundo procatalizador Ziegler-Natta por lotes en dicho disolvente de proceso;
- iii) opcionalmente, las etapas i) y ii) se omiten y dicha primera formulación de catalizador de Ziegler-Natta por lotes

y dicha segunda formulación de catalizador de Ziegler-Natta por lotes opcional se forman en el interior de dichos reactores; en donde, dicha corriente S5 se inyecta en dicho segundo reactor y opcionalmente dicha corriente S6 se inyecta en dicho tercer reactor y dicha corriente S4 se inyecta independientemente en dicho segundo reactor y opcionalmente en dicho tercer reactor;

iv) opcionalmente, dicha segunda formulación de catalizador de Ziegler-Natta por lotes se forma combinando dicha corriente S5 y dicha corriente S4 y, opcionalmente, inyectando dicha segunda formulación de catalizador de Ziegler-Natta por lotes en dicho tercer reactor; o dicha segunda formulación de catalizador de Ziegler-Natta por lotes se forma dentro de dicho tercer reactor inyectando independientemente dicha corriente S5 y dicha corriente S4 en dicho tercer reactor.

7. El proceso de la reivindicación 6, en donde dicho cocatalizador de alquilaluminio se define por la fórmula $Al(R^4)_p(OR^5)_q(X)_r$, en donde los grupos R^4 pueden ser grupos hidrocarbilo iguales o diferentes, los grupos OR^5 pueden ser iguales o diferentes y $(p+q+r) = 3$, con la condición de que p sea mayor de 0; en donde R^4 y R^5 representan grupos hidrocarbilo que tienen de 1 a 10 átomos de carbono, en donde dichos procatalizadores de Ziegler-Natta por lotes primero y segundo comprenden opcionalmente:

i) un compuesto de magnesio definido por la fórmula $Mg(R^1)_2$, en donde los grupos R^1 pueden ser iguales o diferentes;

ii) un compuesto de cloro definido por la fórmula R^2Cl ;

iii) opcionalmente un haluro de alquilauminio definido por la fórmula $(R^6)_vAlX_{3-v}$; en donde los grupos R^6 pueden ser iguales o diferentes, X representa cloro o bromo y v es 1 o 2;

iv) el compuesto metálico se define por las fórmulas $M(X)_n$ o $MO(X)_n$, en donde M representa titanio, circonio o hafnio, O representa oxígeno, X representa cloro o bromo y n es un número entero que satisface el estado de oxidación del metal M, y;

en donde R^1 , R^2 y R^6 representan grupos hidrocarbilo que tienen de 1 a 10 átomos de carbono; opcionalmente, R^2 puede ser un átomo de hidrógeno.

8. El proceso de la reivindicación 7, en donde una relación molar de dicho compuesto de cloro a dicho compuesto de magnesio en dicho procatalizador de Ziegler-Natta es de 2:1 a 3:1; en donde una relación molar de dicho compuesto de magnesio a dicho compuesto metálico en dicho procatalizador es de 5:1 a 10:1; en donde una relación molar de dicho haluro de alquilaluminio a dicho compuesto de magnesio en dicho procatalizador es de 0:1 a 0,5:1, y; en donde una relación molar de dicho co-catalizador de alquilaluminio a dicho compuesto metálico en dicho procatalizador es de 0,5:1 a 10:1.

9. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dicho disolvente del proceso es uno o más alcanos C_5 a C_{12} ; o

en donde dichos reactores primero, segundo y tercero funcionan a una temperatura de 80 °C a 300 °C y a una presión de 3 MPa a 45 MPa o

en donde dicho disolvente del proceso en dicho primer reactor tiene un tiempo medio de residencia en el reactor de 10 segundos a 600 segundos y dicho disolvente del proceso en dicho segundo reactor tiene un tiempo medio de residencia en el reactor de 10 segundos a 720 segundos; o

en donde dichas una o más α -olefinas opcionales son α -olefinas C_3 a C_{10} , preferentemente, 1-hexeno o 1-octeno o una mezcla de 1-hexeno y 1-octeno.

FIGURA 1

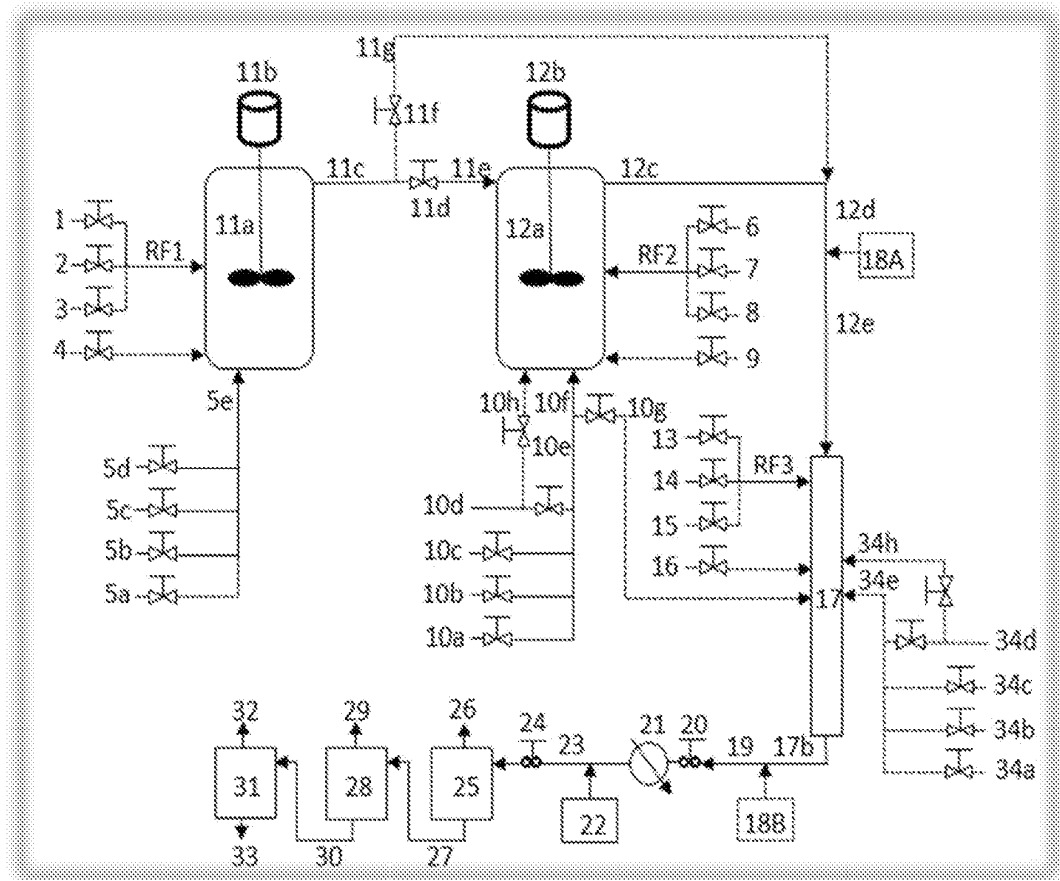


FIGURA 2

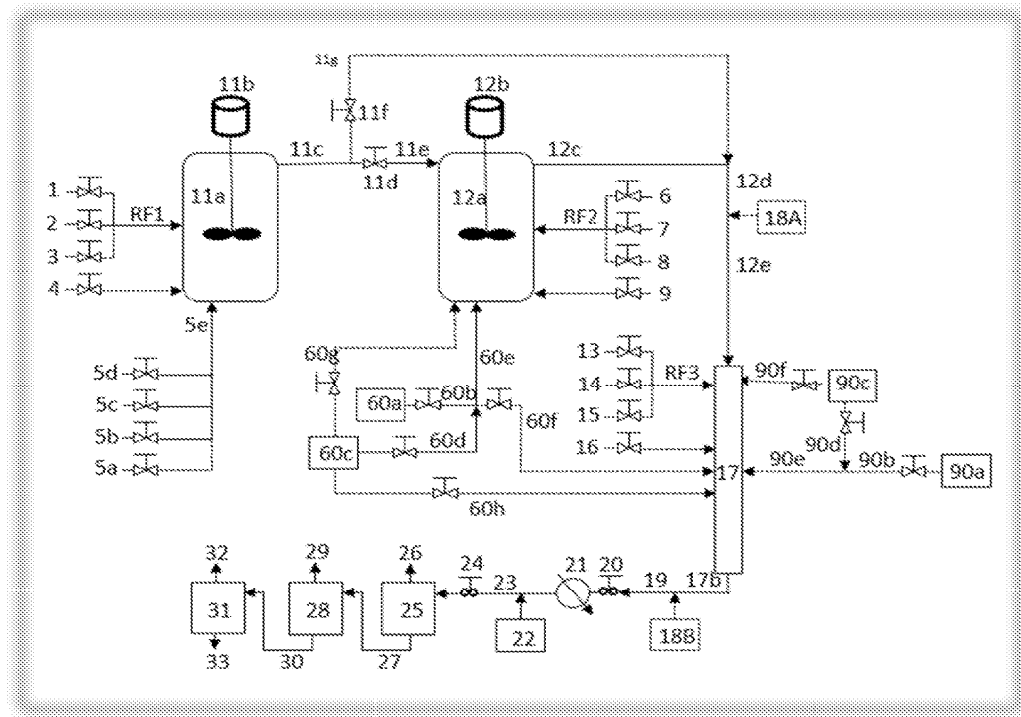


FIGURA 3