(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 978 120**

(51) Int. Cl.:

C08F 210/16 (2006.01)

C08F 4/659 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.12.2018 PCT/US2018/065338**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **27.06.2019 WO19125881**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.12.2018 E 18836745 (2)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.03.2024 EP 3728350**

(54) Título: **Sistema de catalizador de circonoceno-titanoceno**

(30) Prioridad:

18.12.2017 US 201762599959 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.09.2024

(73) Titular/es:

DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)
2040 Dow Center
Midland, MI 48674, US

(72) Inventor/es:

CHEN, LINFENG;
PEARSON, DAVID M.;
TILSTON, MICHAEL W.;
KAPUR, MRIDULA;
REIB, ROBERT N. y
WHITED, STEPHANIE M.

(74) Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

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

Sistema de catalizador de circonoceno-titanoceno

Campo

Sistema de catalizador de circonoceno-titanoceno, métodos, poliolefinas y artículos.

Introducción

Las patentes acerca del campo incluyen US 6.242.545 B1; US-6.258.903 B1; US-8.247.588 B2; US-8.404.612 B2; y US-9.045.569 B2 ("JENSEN"). Los ejemplos de JENSEN revelan una rápida desintegración de la actividad del catalizador, ya que la cantidad molar del compuesto de metaloceno que contiene titanio (B) aumenta en relación con la cantidad molar del compuesto (A) de precatalizador de metaloceno o el compuesto de metaloceno activo para la polimerización. Y la polimerización de olefinas (p. ej., etileno y alfa-olefinas) catalizada por un catalizador de circonoceno puede tener dificultades para elaborar una poliolefina de mayor peso molecular.

La patente EP-A-3.255.066 se refiere a métodos para preparar un metaloceno soportado capaz de preparar de modo más eficaz una poliolefina.

La patente US-A-5.767.032 se refiere a un método para preparar un catalizador heterogéneo que comprende al menos un compuesto de metaloceno de un metal seleccionado del grupo que consiste en Zr, Ti y Hf, en un soporte inorgánico sólido, que comprende: (a) vaporizar dicho compuesto de metaloceno sin descomposición de dicho metal; (b) tratar un soporte inorgánico sólido con el compuesto de metaloceno vaporizado a una temperatura de aproximadamente 50 °C a 500 °C, que es suficiente para mantener dicho compuesto de metaloceno en el estado de vapor sin descomposición; (c) poner en contacto dicho soporte inorgánico sólido con una cantidad suficiente de dicho compuesto de metaloceno vaporizado para permitir la reacción entre dicho compuesto de metaloceno vaporizado y al menos una parte sustancial de los sitios de superficie disponibles en dicho soporte inorgánico sólido que pueden reaccionar con dicho compuesto de metaloceno vaporizado; y (d) eliminar el compuesto de metaloceno no limitado a dicho soporte inorgánico sólido, obteniendo de este modo un producto de catalizador heterogéneo.

Resumen

La presente invención proporciona un método para elaborar una composición de polietileno, comprendiendo el método la puesta en contacto de etileno y opcionalmente cero, una o más alfa olefinas (C_3-C_{20}) con un sistema de catalizador de -circonoceno-titanoceno que comprende un catalizador de circonoceno y titanoceno, en donde el catalizador de circonoceno comprende un producto de una reacción de activación de dicloruro/dibromuro/dialquilo de ((R^1)$_x$-ciclopentadienil)((R^2)$_y$-ciclopentadienil)circonio y un alquilaluminoxano, en donde el subíndice x es 1 o 2; el subíndice y es 0, 1 o 2; y cada R^1 y R^2 independientemente es metilo, etilo, un alquilo (lineal) normal-(C_3-C_{10}), o un alquilo iso-(C_3-C_{10}); y en donde el catalizador de titanoceno comprende un producto de una reacción de activación de dicloruro de bis(ciclopentadienil)titanio con un trialquilaluminio; en donde el sistema de catalizador de circonoceno-titanoceno se caracteriza por una relación peso/peso de trialquilaluminio al catalizador de circonoceno de 0,005 a 0,25; y en donde el sistema de catalizador de circonoceno-titanoceno se caracteriza por una relación peso/peso de dicloruro de bis(ciclopentadienil)titanio al catalizador de circonoceno de 0,001 a 0,05, en un reactor de polimerización para generar una reacción de polimerización que proporciona una composición de polietileno que comprende un homopolímero de polietileno o etileno/copolímero de alfa-olefina (C_3-C_{20}), respectivamente, y el sistema de catalizador de circonoceno-titanoceno, o un subproducto del mismo, en donde el método comprende alimentar por separado el catalizador de circonoceno y el catalizador de titanoceno mediante entradas de reactor separadas en el reactor de polimerización, elaborando de este modo el sistema de catalizador de circonoceno-titanoceno en el sitio en el reactor de polimerización.

Descripción detallada

Se puede proporcionar un sistema de catalizador de circonoceno-titanoceno que comprende un catalizador de circonoceno y un catalizador de titanoceno, en donde el catalizador de circonoceno comprende un producto de una reacción de activación de dicloruro/dibromuro/dialquilo de ((R^1)$_x$-ciclopentadienil)((R^2)$_y$-ciclopentadienil)circonio y un alquilaluminoxano, en donde el subíndice x es 1 o 2; el subíndice y es 0, 1 o 2; y cada R^1 y R^2 independientemente es metilo, etilo, un alquilo (lineal) normal-(C_3-C_{10}), o un alquilo iso-(C_3-C_{10}); y en donde el catalizador de titanoceno comprende un producto de una reacción de activación de dicloruro de bis(ciclopentadienil)titanio con un trialquilaluminio; en donde el sistema de catalizador de circonoceno-titanoceno se caracteriza por una relación peso/peso de trialquilaluminio al catalizador de circonoceno de 0,005 a 0,25, alternativamente de 0,01 a 0,20, alternativamente de 0,02 a 0,10; alternativamente caracterizado por una relación molar Al/Zr de 0,005 a 0,25, alternativamente de 0,01 a 0,20, alternativamente de 0,02 a 0,10; y en donde el sistema de catalizador de circonoceno-titanoceno se caracteriza por una relación peso/peso de dicloruro de bis(ciclopentadienil)titanio al catalizador de circonoceno de 0,001 a 0,05, alternativamente de 0,002 a 0,025, alternativamente de 0,004 a 0,020; alternativamente por una relación molar de Ti/Zr de 0,001 a 0,05, alternativamente de 0,002 a 0,025, alternativamente de 0,004 a 0,020.

El sistema de catalizador de circonoceno-titanoceno puede comprender además un monómero de olefina (p. ej., etileno), en donde el catalizador de circonoceno y el catalizador de titanoceno están separados entre sí a través del monómero de olefina en el sistema de catalizador de circonoceno-titanoceno.

El sistema de catalizador de circonoceno-titanoceno definido anteriormente puede además comprender una sal de carboxilato metálica, en donde la sal de carboxilato metálica está representada por la fórmula: $MQ_m(O_2CR)_n$, en donde M es un átomo de metal del Grupo 2 o del Grupo 13 de la tabla periódica de elementos; Q es un grupo halógeno, hidroxi, alquilo, alcoxi, ariloxi, siloxi, sililo o sulfonato; R es un hidrocarbilo (C_5-C_{30}); el subíndice m es un número entero de 0 a 3; el subíndice n es un número entero de 1 a 3; y la suma de los subíndices m y n es igual a la valencia de M. En algunos aspectos M es un átomo metálico del Grupo 2, alternativamente Mg o Ca, alternativamente Mg, alternativamente Ca, alternativamente un átomo metálico del Grupo 13, alternativamente B o Al, alternativamente B, alternativamente Al. En algunos aspectos, Q es un halógeno; alternativamente hidroxi; alternativamente alquilo, alcoxi o ariloxi; alternativamente alquilo; alternativamente alcoxi; alternativamente ariloxi; alternativamente siloxi o sililo; alternativamente siloxi; alternativamente sililo; alternativamente grupo sulfonato. En algunos aspectos, el subíndice m es un número entero de 0 a 2, alternativamente de 1 a 3, alternativamente 1 o 2, alternativamente 2 o 3, alternativamente 0, alternativamente 1, alternativamente 2, alternativamente 3. En algunos aspectos, el subíndice n es un número entero de 1 a 3, alternativamente de 2 a 4, alternativamente 1 o 2, alternativamente 3, alternativamente 1, alternativamente 2. En algunos aspectos, la suma de los subíndices m y n es igual a la valencia de M que es igual a 2, alternativamente 3.

El sistema de catalizador de circonoceno-titanoceno definido anteriormente puede caracterizarse por una cualquiera de las limitaciones (i) a (vi): (i) el subíndice x es 1 y el subíndice y es 0, (ii) los subíndices x e y son cada uno 1, (iii) el subíndice x es 1 y el subíndice y es 2, (iv) el subíndice x es 2 y el subíndice y es 0, (v) el subíndice x es 2 y el subíndice y es 1, (vi) el subíndice x es 2 y el subíndice y es 2. Cuando el subíndice y es 0, el ($(R^2)_y$-ciclopentadienil) es ciclopentadienilo no sustituido.

El sistema de catalizador de circonoceno-titanoceno definido anteriormente puede caracterizarse por una cualquiera de las limitaciones (i) a (xxx), alternativamente (xxxi) a (xLiii): (i) al menos uno de R^1 y R^2 es independientemente metilo; (ii) al menos uno de R^1 y R^2 independientemente es etilo; (iii) al menos uno de R^1 y R^2 independientemente es un alquilo (lineal) normal-(C_3-C_{10}); (iv) al menos uno de R^1 y R^2 independientemente es un alquilo iso-(C_3-C_{10}); (v) al menos uno de R^1 es independientemente un alquilo (lineal) normal-(C_3-C_{10}) o un alquilo iso-(C_3-C_{10}) y al menos uno de R^2 es independientemente un alquilo (lineal) normal(C_3-C_{10}) o un alquilo iso-(C_3-C_{10}); (vi) al menos uno de R^1 es independientemente un alquilo (lineal) normal-(C_3-C_{10}) y al menos uno de R^2 es independientemente un alquilo (lineal) normal(C_3-C_{10}); (vii) al menos uno de R^1 es independientemente un alquilo iso-(C_3-C_{10}) y al menos uno de R^2 es independientemente un alquilo iso-(C_3-C_{10}); (viii) el ($(R^1)_x$-ciclopentadienil) y el ($(R^2)_y$-ciclopentadienil) son diferentes (p. ej., uno es propilciclopentadienil) y el otro es ciclopentadienil o metilciclopentadienil); (ix) el ($(R^1)_x$-ciclopentadienil) y el ($(R^2)_y$-ciclopentadienil) son iguales (p. ej., ambos son propilciclopentadienil); (x) los subíndices x e y son cada uno 1 y cada uno de R^1 y R^2 es el mismo; (xi) los subíndices x e y son cada uno 1 y cada uno de R^1 y R^2 es un mismo alquilo normal-(C_3-C_{10}); (xii) los subíndices x e y son cada uno 1 y cada uno de R^1 y R^2 es un mismo alquilo normal-(C_3-C_4); (xiii) los subíndices x e y son cada uno 1 y cada uno de R^1 y R^2 es propilo; (xiv) el dicloruro/dibromuro/dialquilo es un dicloruro o un dibromuro, alternativamente un dicloruro; (xv), el dicloruro/dibromuro/dialquilo es un dialquilo, en donde cada alquilo es independientemente un alquilo (C_1-C_{10}), alternativamente un alquilo (C_2-C_{10}), alternativamente un alquilo (C_1-C_4), alternativamente un alquilo (C_2-C_6); (xvi) el dicloruro/dibromuro/dialquilo es un dialquilo y cada alquilo se selecciona independientemente de metilo, etilo, 1-metiletilo, propilo, butilo, 1-metilpropilo y 2-metilpropilo; (xvii) el dicloruro/dibromuro/dialquilo es un dialquilo y cada alquilo se selecciona independientemente de metilo, etilo, propilo y butilo; (xviii) el dicloruro/dibromuro/dialquilo es un dialquilo y cada alquilo se selecciona independientemente de metilo, etilo y propilo; (xix) el dicloruro/dibromuro/dialquilo es un dialquilo y cada alquilo se selecciona independientemente de metilo y propilo; (xx) el dicloruro/dibromuro/dialquilo es un dialquilo y cada alquilo se selecciona independientemente de metilo y etilo; (xxxi) el dicloruro/dibromuro/dialquilo es un dialquilo y cada alquilo es metilo; (xxxii) el dicloruro/dibromuro/dialquilo es un dialquilo y cada alquilo es etilo; (xxiii) el dicloruro/dibromuro/dialquilo de ($(R^1)_x$-ciclopentadienil)($(R^2)_y$-ciclopentadienil)circonio se selecciona de dicloruro de bis(butilciclopentadienil)circonio, dibromuro de bis(butilciclopentadienil)circonio, dimetilo de bis(butilciclopentadienil)circonio y dietilo de bis(butilciclopentadienil)circonio; (xxiv) el dicloruro/dibromuro/dialquilo de ($(R^1)_x$-ciclopentadienil)($(R^2)_y$-ciclopentadienil)circonio es dicloruro de bis(butilciclopentadienil)circonio; (xxv) el dicloruro/dibromuro/dialquilo de ($(R^1)_x$-ciclopentadienil)($(R_2)_y$-ciclopentadienil)circonio es dimetilo de bis(butilciclopentadienilo)circonio; (xxvi) el dicloruro/dibromuro/dialquilo de ($(R^1)_x$-ciclopentadienil)($(R^2)_y$-ciclopentadienil)circonio es dietilo de bis(butilciclopentadienil)circonio; (xxvii) el dicloruro/dibromuro/dialquilo de ($(R^1)_x$-ciclopentadienil)($(R^2)_y$-ciclopentadienil)circonio se selecciona de dicloruro de bis(1-metil-3-butilciclopentadienil)circonio, dibromuro de bis(1-metil-3-butilciclopentadienil)circonio, dimetilo de bis(1-metil-3-butilciclopentadienil)circonio y dietilo de bis(1-metil-3-butilciclopentadienil)circonio; (xxviii) el dicloruro/dibromuro/dialquilo de ($(R^1)_x$-ciclopentadienil)($(R^2)_y$-ciclopentadienil)circonio es dicloruro de bis(1-metil-3-butilciclopentadienil)circonio; (xxix) el dicloruro/dibromuro/dialquilo de ($(R^1)_x$-ciclopentadienil)($(R^2)_y$-ciclopentadienil)circonio es dimetilo de bis(1-metil-3-butilciclopentadienil)circonio; y (xxx) el dicloruro/dibromuro/dialquilo de ($(R^1)_x$-ciclopentadienil)((R^2)y-ciclopentadienil)circonio es dietilo de bis(1-metil-3-butilciclopentadienil)circonio; alternativamente, uno cualquiera de (xxxi) tanto (i) como uno cualquiera de (xiv) a (xxii); (xxxiii) tanto (ii) como uno cualquiera de (xiv) a (xxii); (xxxiii) tanto (iii) como uno cualquiera de (xiv) a (xxii); (xxxiv) tanto (iv) como uno cualquiera de (xiv) a (xxii); (xxxv) tanto (v) como

uno cualquiera de (xiv) a (xxii); (xxxvi) tanto (vi) como uno cualquiera de (xiv) a (xxii); (xxxvii) tanto (vii) como uno cualquiera de (xiv) a (xxii); (xxxviii) tanto (viii) como uno cualquiera de (xiv) a (xxii); (xxxix) tanto (ix) como uno cualquiera de (xiv) a (xxii); (xL) tanto (x) como uno cualquiera de (xiv) a (xxii); (xLi) tanto (xi) como uno cualquiera de (xiv) a (xxii); (xLii) tanto (xii) como uno cualquiera de (xiv) a (xxii); y (xLiii) tanto (xiii) como uno cualquiera de (xiv) a (xxii); alternativamente, uno cualquiera de (xxiii) a (xxx).

El sistema de catalizador de circonoceno-titanoceno definido anteriormente en la presente memoria en donde el trialquilaluminio se selecciona de una cualquiera de las limitaciones (i) a (vii): (i) tri(alquilo (C_1-C_8))aluminio, (ii) tri(alquilo (C_3-C_7))aluminio, (iii) tri(alquilo (C_4-C_6))aluminio, (iv) tri(alquilo (C_4))aluminio, (v) tri (alquilo (C_6)) aluminio, (vi) tri(2-metilpropil)aluminio (es decir, tri(isobutil)aluminio, también conocido como T2MPAl) y (vii) tri(hexil)aluminio (también conocido como tri(n-hexil) aluminio o TnHal).

El sistema de catalizador de circonoceno-titanoceno definido anteriormente en donde el catalizador de circonoceno está soportado (dispuesto) sobre un material portador. El material portador puede comprender sílice porosa deshidratada sin tratar, en donde las superficies interior y exterior son hidrófilas. El dicloruro/dibromuro/dialquilo de ((R^1)$_x$-ciclopentadienil)((R^2)$_y$-ciclopentadienil)circonio soportado puede fabricarse mediante un método de concentración que comprende suspender la sílice (deshidratada, porosa, sin tratar) en una solución de hidrocarburo saturado y/o aromático (p. ej., tolueno y/o heptano) del dicloruro/dibromuro/dialquilo de ((R^1)$_x$-ciclopentadienil)((R^2)$_y$-ciclopentadienil)circonio para formar una mezcla, y luego concentrar la mezcla al vacío para obtener el dicloruro/dibromuro/dialquilo de ((R^1)$_x$-ciclopentadienil)((R^2)$_y$-ciclopentadienil)circonio soportado, el cual se puede activar posteriormente poniéndolas en contacto con el metilaluminoxano.

El sistema catalizador de circonoceno-titanoceno definido anteriormente en donde el catalizador de circonoceno y, opcionalmente, el catalizador de titanoceno, se seca por pulverización (dispuesto mediante secado por pulverización) sobre un material portador. Alternativamente, el dicloruro/dibromuro/dialquilo de ((R^1)$_x$-ciclopentadienil)((R^2)$_y$-ciclopentadienil)circonio pueden ser secados por pulverización sobre el material portador en ausencia del catalizador de titanoceno, luego el dicloruro/dibromuro/dialquilo de ((R^1)$_x$-ciclopentadienil)((R^2)$_y$-ciclopentadienil)circonio secado por pulverización puede ponerse en contacto con el alquilaluminoxano para fabricar el catalizador de circonoceno sobre el material portador secado por pulverización. El material portador puede comprender sílice deshidratada sin tratar, que es porosa, en donde las superficies interiores y exteriores son hidrófilas, o el material portador puede comprender una sílice pirógena pretratada hidrófoba, en donde las superficies interiores y exteriores se han fabricado hidrófobas mediante pretratamiento con un agente de hidrofobización. El catalizador de circonoceno secado por pulverización o el ((R^1)$_x$-ciclopentadienil)((R^2)$_y$-ciclopentadienil) dicloruro/dibromuro/dialquilo de circonio pueden prepararse mediante un método de secado por pulverización que comprende suspender la sílice deshidratada sin tratar o sobre la sílice pretratada hidrófoba (tratada previamente con un agente de hidrofobización) en una solución líquida de hidrocarburo saturado y/o aromático (p. ej., hexanos, heptano, aceite mineral y/o tolueno) del catalizador de circonoceno o el dicloruro/dibromuro/dialquilo de ((R^1)$_x$-ciclopentadienil)((R^2)$_y$-ciclopentadienil)circonio para formar una mezcla respectiva de los mismos, y secar por pulverización la mezcla para obtener el catalizador de circonoceno secado por pulverización o el dicloruro/dibromuro/dialquilo de ((R^1)$_x$-ciclopentadienil)((R^2)$_y$-ciclopentadienil)circonio secado por pulverización sobre la sílice pretratada o sin tratar. El dicloruro/dibromuro/dialquilo de ((R^1)$_x$-ciclopentadienil)((R^2)$_y$-ciclopentadienil)circonio secado por pulverización puede activarse posteriormente sobre el material portador poniendo en contacto el primero con el alquilaluminoxano. El alquilaluminoxano puede ser un metilaluminoxano (MAO), un MAO modificado o un MAO soportado sobre sílice. El catalizador de circonoceno puede estar no soportado/no secado por pulverización, o soportado, o secado por pulverización. El catalizador de circonoceno soportado puede fabricarse mediante un método de concentración en lugar de un método de secado por pulverización. El método de concentración puede comprender suspender la sílice tal como la sílice deshidratada sin tratar, en un(os) alcano(s) y/o en una solución líquida de hidrocarburo aromático (por ejemplo, hexanos, heptano, aceite mineral y/o tolueno) de catalizador de circonoceno, o el alquilaluminoxano y el dicloruro/dibromuro/dialquilo de ((R^1)$_x$-ciclopentadienil)((R^2)$_y$-ciclopentadienil)circonio, para formar una mezcla y luego concentrar la mezcla al vacío para obtener el catalizador de circonoceno soportado.

Se proporciona un método para elaborar un sistema de catalizador de circonoceno-titanoceno, comprendiendo el método la puesta en contacto del dicloruro/dibromuro/dialquilo de ((R^1)$_x$-ciclopentadienil)((R^2)$_y$-ciclopentadienil)circonio con un alquilaluminoxano y, opcionalmente, un material portador y, opcionalmente, una sal carboxilato metálica de la fórmula: $MQ_m(O_2CR)_n$, en donde m, Q, R, m y n son como se han definido anteriormente, para obtener el catalizador de circonoceno, y después poner en contacto el catalizador de circonoceno con un catalizador de titanoceno fabricado mediante una reacción de activación de dicloruro de bis(ciclopentadienil)titanio con un trialquilaluminio; obteniendo de este modo el catalizador de titanio y el sistema de catalizador de circonoceno-titanoceno. El material portador y la sal carboxilato metálica pueden utilizarse en la etapa de contacto y el sistema de catalizador de circonoceno-titanoceno resultante, que puede ser como el definido anteriormente. El catalizador de circonoceno y el catalizador de titanoceno se fabrican por separado entre sí, y luego se juntan para el sistema de catalizador de circonoceno-titanoceno. El catalizador de circonoceno y, opcionalmente, el catalizador de titanoceno se pueden secar por pulverización, alternativamente soportado sobre un material portador como se ha descrito anteriormente. Las reacciones de activación pueden ejecutarse independientemente en una atmósfera de gas inerte y en un disolvente de hidrocarburo saturado y/o aromático, tal como un alcano; una mezcla de dos o más alcanos; un aceite mineral; un benceno sustituido con alquilo tal como tolueno, etilbenceno o xilenos; o una mezcla de dos o más

de los mismos. El catalizador de circonoceno y/o el catalizador de titanoceno pueden ser secados independientemente eliminando el disolvente del hidrocarburo saturado y/o aromático de los mismos para obtener formas sólidas secas en forma de partículas de los mismos, respectivamente, que luego pueden ponerse en contacto entre sí para obtener una forma sólida seca en forma de partículas del sistema de catalizador de circonoceno-titanoceno. Alternativamente, el sistema de catalizador de circonoceno-titanoceno puede formarse en el disolvente de hidrocarburo saturado y/o aromático, y luego el disolvente se elimina del mismo para obtener una forma sólida seca en forma de partículas del sistema de catalizador de circonoceno-titanoceno.

Se puede proporcionar un método para elaborar una composición de polietileno, comprendiendo el método la puesta en contacto de etileno (monómero) y opcionalmente cero, uno o más (comonómero(s)) de alfa-olefina (C_3-C_{20}) con el sistema de catalizador de circonoceno-titanoceno como se ha definido anteriormente o que fue fabricado mediante el método como se ha definido anteriormente en un reactor de polimerización para generar una reacción de polimerización obteniéndose una composición de polietileno que comprende un homopolímero de polietileno o etileno/copolímero de alfa-olefina (C_3-C_{20}), respectivamente, y el sistema de catalizador de circonoceno-titanoceno, o un subproducto de los mismos. Sin pretender imponer ninguna teoría, se cree que el catalizador de circonoceno funciona en el método para potenciar o aumentar la velocidad de polimerización del monómero y/o cualquier comonómero(s), y el catalizador de titanoceno funciona en el método para potenciar o aumentar la velocidad de consumo de hidrógeno molecular (H_2), tanto si el H_2 se ha generado en el sitio como subproducto de la reacción de polimerización como si el H_2 de origen externo se ha añadido de forma intencionada en el reactor de polimerización, tal como para controlar una propiedad, p. ej., I_2, del producto de homopolímero de polietileno o etileno/copolímero de alfa-olefina (C_3-C_{20}). La reacción de polimerización se realiza durante la etapa de puesta en contacto y en condiciones de polimerización eficaces. La reacción de polimerización puede realizarse en fase gaseosa o en fase líquida. La fase líquida puede ser una fase de suspensión o una fase de solución. El catalizador de circonoceno y el catalizador de titanoceno se alimentan por separado a través de ubicaciones de entrada separadas en el reactor de polimerización, elaborando de este modo el sistema de catalizador de circonoceno-titanoceno en el sitio. El catalizador de circonoceno y el catalizador de titanoceno del catalizador de circonoceno-titanoceno en el sitio están separados entre sí en el reactor de polimerización por el etileno y, si está presente, el(los) (comonómero(s)) de alfa-olefinas (C_3-C_{20}). En algunos aspectos, el método comprende copolimerizar etileno y uno o más comonómeros de alfa-olefina (C_3-C_{20}), para obtener el etileno/composición de copolímero de alfa-olefina (C_3-C_{20}). Las unidades constituyentes comonoméricas derivadas de alfa-olefinas (C_3-C_{20}), pueden derivarse de 1-buteno; alternativamente 1-hexeno; alternativamente 1-octeno; alternativamente, una combinación de cualesquiera dos de los mismos. En algunos aspectos, el grado de aumento del Mw de la poliolefina de la invención puede ser función, al menos parcialmente, de tanto si se añade al reactor un H_2 de origen externo como si no. Por ejemplo, cuando el H_2 de origen externo no se añade al reactor, el Mw de la invención puede ser al menos un 5 % superior al Mw comparativo cuando el H_2 de origen externo no se añade al reactor. Cuando el H_2 de origen externo se añade al reactor, el Mw de la invención puede ser al menos un 10 % superior al Mw comparativo cuando el H_2 de origen externo se añade al reactor. Sin pretender imponer ninguna teoría, se cree que en condiciones de (co)polimerización en ausencia de H_2 añadido externamente, la actividad de catalizador del catalizador de circonoceno disminuiría significativamente en donde, antes de poner en contacto el sistema de catalizador de circonoceno-titanoceno con etileno y alfa-olefina, se premezcla una misma cantidad del catalizador de circonoceno con cantidades crecientes del catalizador de titanoceno para formar las premezclas que tienen una relación molar creciente del catalizador de titanoceno al catalizador de circonoceno, y las premezclas se ponen en contacto con etileno y alfa-olefina en condiciones de (co)polimerización. De manera beneficiosa, la disminución en la actividad de catalizador del catalizador de circonoceno puede atenuarse sustancialmente o prevenirse al no mezclar previamente los catalizadores de circonoceno y titanoceno, sino que en su lugar se añaden el catalizador de circonoceno y el catalizador de titanoceno por separado en ubicaciones separadas del reactor.

El método como se ha definido anteriormente caracterizado por una cualquiera de las limitaciones (i) a (iv): (i) el gas de hidrógeno molecular (H_2) de origen externo (del exterior del reactor) no se añade en el reactor de polimerización y no está presente durante la etapa de puesta en contacto del método; (ii) el método comprende además añadir el gas H_2 de origen externo en el reactor de polimerización durante la etapa de puesta en contacto del método; (iii) el método está libre de (comonómero(s)) de alfa-olefinas (C_3-C_{20}) y produce el homopolímero de polietileno, que contiene unidades constituyentes que se derivan de etileno solamente; (iv) el método comprende además uno o más (comonómero(s)) de alfa-olefinas (C_3-C_{20}) y elabora el etileno/copolímero de alfa-olefinas (C_3-C_{20}), que contiene unidades constituyentes monoméricas que se derivan de etileno y unidades constituyentes comonoméricas que se derivan de uno o más comonómero(s) de alfa-olefinas (C_3-C_{20}), respectivamente; alternativamente, una cualquiera de (v) a (viii): (v) tanto (i) como (iii); (vi) tanto (i) como (iv); (vii) tanto (ii) como (iii); y (viii) tanto (ii) como (iv). Sin pretender imponer ninguna teoría, se cree que el etileno/copolímero de alfa-olefina (C_3-C_{20}) fabricado mediante el método de la invención tiene un Mw mayor que el Mw de un copolímero comparativo que se fabricaría mediante un método comparativo que es el mismo que el método de la invención excepto en donde el método comparativo está libre del catalizador de titanoceno, p. ej., libre de Ti.

El método como se ha definido anteriormente que comprende una polimerización en fase gaseosa opcionalmente en presencia del gas de hidrógeno molecular (H_2) externo añadido, opcionalmente en presencia de un agente de condensación inducido (ICA); y en uno, dos o más reactores de polimerización en fase gaseosa en condiciones de (co)polimerización, elaborando de este modo la composición de polietileno. Las condiciones de (co)polimerización comprenden una temperatura de reacción de 80 grados (°) a 110° Celsius (°C); una relación molar del gas hidrógeno

molecular con respecto al etileno (relación molar (H_2/C_2) de 0,00001 a 0,25, alternativamente de 0,000030 a 0,00010, alternativamente de 0,0001 a 0,20, alternativamente de 0,001 a 0,050; y una relación molar del comonómero al etileno (C_x/C_2) de 0,001 a 0,20, alternativamente de 0,002 a 0,14, alternativamente de 0,005 a 0,10.

Puede proporcionarse una composición de polietileno fabricada por el método como se ha definido anteriormente.

Puede proporcionarse un artículo fabricado que comprenda una forma conformada de la composición de polietileno como se ha definido anteriormente. El artículo fabricado puede ser un recubrimiento, una película, una lámina, un artículo extruido o un artículo moldeado por inyección; una capa de recubrimiento (p. ej., de un artículo recubierto), tubería, película (p. ej., película soplada), película agrícola, envasado de alimentos, bolsas de prendas de vestir, bolsas de comestibles, sacos para cargas pesadas, láminas industriales, envoltorios para palés y retráctiles, bolsas, cubos, recipientes para congelados, tapas y juguetes.

El sistema de catalizador de circonoceno-titanoceno puede ser un sistema homogéneo que está libre de un sólido finamente dividido que no es una realización del catalizador de circonoceno ni titanoceno. El sistema homogéneo puede comprender una solución del sistema de catalizador de circonoceno-titanoceno en un líquido de hidrocarburo aprótico tal como un alcano (C_5-C_{12}), un aceite mineral, un alcareno (p. ej., tolueno o xilenos), o una mezcla de dos o más de los mismos; y está libre de un material de soporte tal como $MgCl_2$ y libre de un material portador tal como una alúmina, arcilla o sílice. Alternativamente, el sistema de catalizador de circonoceno-titanoceno puede ser un sistema heterogéneo que comprende un soporte o secado por pulverización, alternativamente una forma secada por pulverización del catalizador de circonoceno sobre un sólido finamente dividido que es un material de soporte tal como $MgCl_2$ y/o un material portador tal como una alúmina, arcilla o sílice y una forma no soportada, soportada o secada por pulverización del catalizador de titanoceno independientemente sobre el mismo, alternativamente un sólido diferente finamente dividido. En algunas realizaciones, el sistema de catalizador de circonoceno-titanoceno comprende además sílice, en donde el catalizador de circonoceno está secado por pulverización sobre la sílice y en donde el catalizador de titanoceno está libre de sílice; y opcionalmente en donde el catalizador de circonoceno secado por pulverización y el catalizador de titanoceno se alimentan por separado a través de ubicaciones de entrada separadas en el reactor de polimerización, elaborando de este modo que el sistema de catalizador de circonoceno-titanoceno en el sitio.

En algunas realizaciones, el sistema de catalizador de circonoceno-titanoceno y el método de polimerización pueden comprender además un catalizador de hidrogenación que no sea titanoceno tal como níquel (1,5-ciclooctadieno); dicarbonilciclopentadienilcobalto ($C_5H_5CO(CO)_2$); bis(ciclopentadienil)níquel; o 2-etilhexanoato de cobalto(II); o puede también comprender un alcóxido de titanio tal como el tetrabutoxuro de titanio.

El sistema de catalizador de circonoceno-titanoceno puede estar libre de hafnio.

dicloruro/dibromuro/dialquilo de ((R¹)x-ciclopentadienil)((R²)y-ciclopentadienil)circonio. Un ((R¹)x-ciclopentadienil)((R²)y-ciclopentadienil)dicloruro de circonio, ((R¹)x-ciclopentadienil)((R²)y-ciclopentadienil)dibromuro de circonio, o ((R¹)x-ciclopentadienil)((R²)y-ciclopentadienil)dialquilo de circonio. El dicloruro/dibromuro/dialquilo de ((R¹)x-ciclopentadienil)((R²)y-ciclopentadienil)circonio puede prepararse mediante cualquier método adecuado tal como el descrito en US-6.242.545 B1 y las patentes de Estados Unidos, patentes EP y patentes PCT referenciadas en la columna 3, en las líneas 48 a 60. En algunas realizaciones, el dicloruro/dibromuro/dialquilo de ((R¹)x-ciclopentadienil)((R²)y-ciclopentadienil)circonio puede obtenerse de una fuente comercial. En otras realizaciones, el dicloruro/dibromuro/dialquilo de ((R¹)x-ciclopentadienil)((R²)y-ciclopentadienil)circonio puede sintetizarse según cualquier método adecuado.

Un ejemplo ilustrativo de una síntesis de dicloruro/dibromuro/dialquilo de ((R¹)x-ciclopentadienil)((R²)y-ciclopentadienil)circonio es una síntesis de dicloruro/dibromuro/dimetilo de bis (butilciclopentadienil)circonio, que es un compuesto de fórmula $(BuCp)_2ZrCl_2$, $(BuCp)_2ZrBr_2$, o $(BuCp)_2Zr(CH_3)_2$, respectivamente, en donde BuCp es un anión butilciclopentadienilo de fórmula $CH_3CH_2CH_2CH_2$-$[C_5H_4^{-1}]$. El dicloruro de bis(butilciclopentadienil)circonio puede sintetizarse poniendo en contacto 2 equivalentes molares de butilciclopentadieno con 2 equivalentes molares de un alquil litio en un disolvente aprótico en condiciones suficientes para elaborar 2 equivalentes molares de anión butilciclopentadienil. Luego, los 2 equivalentes molares del anión butilciclopentadienil pueden ponerse en contacto con 1 equivalente molar de tetracloruro de circonio o tetrabromuro de circonio en un solvente aprótico en condiciones suficientes para preparar 1 equivalente molar del dicloruro de bis(butilciclopentadienil)circonio o 1 equivalente molar del dibromuro de bis(butilciclopentadienil)circonio, respectivamente, y 2 equivalentes molares de cloruro de litio o bromuro de litio, respectivamente, como subproducto. El 1 equivalente molar del dimetilo de bis(butilciclopentadienil)circonio se puede preparar poniendo en contacto el dicloruro de bis(butilciclopentadienil)circonio o el dibromuro de bis(butilciclopentadienil)circonio con 2 equivalentes molares de metil litio en un disolvente aprótico en condiciones suficientes para preparar 1 equivalente molar del dimetilo de bis(butilciclopentadienil)circonio y otros 2 equivalentes molares de cloruro de litio o bromuro de litio, respectivamente, como un subproducto. El butilciclopentadieno puede obtenerse de una fuente comercial o sintetizarse mediante cualquier método conocido adecuado para preparar alquilciclopentadienos. El metil litio puede reemplazarse por otro alquil litio, tal como etil litio, propillitio, butil litio, o similares, al sintetizar un dialquilo de bis(butilciclopentadienil)circonio que es un dietilo, dipropilo, dibutilo o similares, respectivamente. El disolvente aprótico puede ser un alcano(s) o un

alquil éter. Los alcanos pueden ser hexanos, heptano, cicloheptano o un aceite mineral. El alquil éter puede ser dietil éter, tetrahidrofurano, o 1-4-dioxano. Las condiciones suficientes para elaborar los compuestos anteriores pueden ser una atmósfera de gas inerte, una temperatura adecuada y técnicas apropiadas para manejar reacciones sensibles al aire y/o humedad tales como técnicas de línea Schlenk. El gas inerte de la atmósfera puede ser un gas de nitrógeno molecular anhidro, helio, argón o una combinación de dos o más de los mismos. La temperatura adecuada puede ser de -100 ° a 25 °C., alternativamente de -78 ° a 5 °C., alternativamente de -50 ° a -5 °C.

El sistema de catalizador de circonoceno-titanoceno secado por pulverización puede utilizarse en reacciones de polimerización de olefinas en fase gaseosa o en fase líquida, para mejorar la velocidad de polimerización del monómero y/o del/de los comonómero(s). Las reacciones en fase líquida incluyen la fase de suspensión y la fase de solución. En algunos aspectos, la reacción de polimerización de olefinas se lleva a cabo en fase gaseosa, alternativamente fase líquida, alternativamente fase de suspensión, alternativamente fase de solución. Las condiciones para las reacciones de polimerización en fase gaseosa y de olefinas en fase líquida, son generalmente bien conocidas. Por ejemplo, las condiciones para las reacciones de polimerización de olefinas en fase gaseosa se describen a continuación.

La polimerización puede llevarse a cabo en un reactor de polimerización de alta presión, en fase líquida o en fase gaseosa, para producir la composición de polietileno de la invención. Dichos reactores y métodos son generalmente bien conocidos en la técnica. Por ejemplo, el reactor/método de polimerización en fase líquida puede ser una fase de solución o una fase de suspensión tal como se describe en la patente US-3.324.095. El reactor/método de polimerización en fase gaseosa puede emplear reactores de polimerización en fase gaseosa de lecho agitado (reactores SB-GPP) y reactores de polimerización en fase gaseosa de lecho fluidizado (reactores FB-GPP), y un agente de condensación inducido, y se pueden realizar en la polimerización en modo de condensación, tal como se describe en las patentes US-4.453.399; US-4.588.790; US-4.994.534; US-5.352.749; US-5.462.999; y US-6.489.408. El reactor/método de polimerización en fase gaseosa puede ser un reactor/método de lecho fluidizado, tal como se describe en las patentes US-3.709.853; US-4.003.712; US-4.011.382; US-4.302.566; US-4.543.399; US-4.882.400; US-5.352.749; US-5.541.270; EP-A-0 802 202; y la patente belga n.º 839.380. Estas patentes describen procesos de polimerización en fase gaseosa, en donde el medio de polimerización se agita o se fluidiza mecánicamente mediante el flujo continuo del monómero gaseoso y el diluyente. Otros procesos útiles incluyen procesos de polimerización en serie o multietapa, tal como se describe en las patentes US-5.627.242; US 5.665.818; US-5.677.375; EP-A-0 794 200; EP-B1-0 649 992; EP-A-0 802 202; y EP-B-634421.

En una realización ilustrativa, el método de polimerización utiliza un reactor de polimerización en fase gaseosa de lecho fluidizado a escala piloto (reactor piloto), que comprende un recipiente del reactor que contiene un lecho fluidizado de un polvo de copolímero de etileno/alfa-olefina, y una placa distribuidora dispuesta por encima de una cabeza inferior, y que define una entrada de gas inferior, y que tiene una sección expandida, o sistema ciclónico, en la parte superior del recipiente del reactor, para disminuir la cantidad de finos de resina que pueden escapar del lecho fluidizado. La sección expandida define una salida de gas. El reactor piloto comprende, además, un soplador de compresor de energía suficiente para alternar en ciclos o hacer circular continuamente el gas desde fuera de la salida de gas en la sección expandida en la parte superior del recipiente de reactor hasta y dentro de la entrada de gas inferior del reactor piloto, y a través de la placa distribuidora y lecho fluidizado. El reactor piloto comprende, además, un sistema de enfriamiento para eliminar el calor de polimerización, y mantener el lecho fluidizado a una temperatura objetivo. Las composiciones de gases, tales como etileno, opcionalmente alfa-olefina, opcionalmente hidrógeno y oxígeno, que se alimentan al reactor piloto, se monitorizan mediante un cromatógrafo de gases en línea en el bucle del ciclo, para mantener las concentraciones específicas que definen y permiten el control de las propiedades del polímero. Los gases pueden enfriarse, lo que da como resultado la caída de su temperatura por debajo de su punto de rocío, momento en el que el reactor piloto está en funcionamiento en modo de condensación (CMO), o en funcionamiento en modo de condensación inducida (ICMO). En el CMO, los líquidos están presentes aguas abajo del enfriador y en la cabeza inferior debajo de la placa distribuidora. El sistema de catalizador de circonoceno-titanoceno puede alimentarse en forma de una suspensión o polvo seco en el reactor piloto de dispositivos de alta presión, en donde la suspensión se introduce a través de una bomba de jeringa, y el polvo seco se introduce a través de un disco medido. El sistema de catalizador normalmente entra en el lecho fluidizado en el tercio inferior de su altura del lecho. El reactor piloto comprende, además, una forma de pesar los puertos de aislamiento y de lecho fluidizado (sistema de descarga del producto), para descargar el polvo de copolímero de etileno/alfa-olefina desde el recipiente del reactor en respuesta a un aumento del peso del lecho fluidizado a medida que avanza la reacción de polimerización.

Condiciones de (co)polimerización. Cualquier variable eficaz resultante o combinación de tales variables, como la composición del catalizador; cantidad de reactivo; relación molar de dos reactivos; ausencia de materiales interferentes (p. ej., H_2O y O_2); o un parámetro de proceso (p. ej., velocidad o temperatura de alimentación), etapa o secuencia que sea eficaz y útil para el método de copolimerización de la invención en el uno o más reactores de polimerización, para obtener la composición de polietileno de la invención.

Al menos una, alternativamente cada una de las condiciones de (co)polimerización puede quedar fija (es decir, sin cambios) durante la producción de la composición del polietileno de la invención. Dichas condiciones de (co)polimerización fijas pueden denominarse en el presente documento, condiciones de (co)polimerización en estado

estacionario. Las condiciones de (co)polimerización en estado estacionario son útiles para elaborar continuamente realizaciones de la composición de polietileno de la invención que tengan las mismas propiedades del polímero.

Alternativamente, al menos una, alternativamente, dos o más, de las condiciones de (co)polimerización, pueden variarse dentro de sus parámetros de funcionamiento definidos, durante la producción de la composición de polietileno de la invención, para hacer la transición de la producción de una primera realización de la composición de polietileno de la invención que tenga un primer conjunto de propiedades de polímero a una composición de polietileno que no sea de la invención, o a una segunda realización de la composición de polietileno de la invención que tenga un segundo conjunto de propiedades del polímero, en donde el primer y el segundo conjuntos de propiedades del polímero son diferentes, y están cada uno comprendido en las limitaciones descritas en la presente memoria para la composición de polietileno de la invención. Por ejemplo, si todas las demás condiciones de (co)polimerización son iguales, una relación molar más alta de comonómero de alfaolefina(C_3-C_{20})/alimentación de etileno en el método inventivo de copolimerización produce una densidad más baja del producto resultante, la composición de polietileno de la invención. La transición de un conjunto a otro conjunto de condiciones de (co)polimerización, se permite dentro del significado de "condiciones de (co)polimerización", ya que los parámetros de funcionamiento de ambos conjuntos de condiciones de (co)polimerización están dentro de los intervalos definidos, por lo tanto, en el presente documento. De forma ventajosa, un experto en la técnica puede lograr cualquier valor de propiedad descrito para la composición de polietileno de la invención en vista de las enseñanzas de transición en la presente memoria.

Las condiciones de (co)polimerización para reactores/métodos de fase gaseosa o líquida, pueden incluir, además, uno o más aditivos, tales como un agente de transferencia de cadena, un promotor o un agente de eliminación. Los agentes de transferencia de cadena son bien conocidos, y pueden ser metal de alquilo, tal como dietil zinc. Los promotores son bien conocidos, tales como en la patente US-4.988.783, y pueden incluir cloroformo, CFCl3, tricloroetano y difluorotetracloroetano. Los agentes de eliminación pueden ser un trialquilaluminio. Las polimerizaciones en fase acuosa o en fase gaseosa pueden funcionar sin agentes de eliminación (no añadidos deliberadamente). Las condiciones de (co)polimerización para reactores/polimerizaciones en fase gaseosa pueden incluir, además, una cantidad (p. ej., de 0,5 a 200 ppm basándose en todas las alimentaciones en el reactor) de agentes de control estático y/o aditivos de continuidad, tales como estearato de aluminio o polietilenimina. Se pueden añadir agentes de control estático al reactor de fase gaseosa para inhibir la formación o acumulación de carga estática en el mismo.

Las condiciones de (co)polimerización pueden incluir, además, la utilización de hidrógeno molecular para controlar las propiedades finales de la composición de polietileno. Dicha utilización de H_2 se describe de manera general en Polypropylene Handbook, 76-78 (Hanser Publishers, 1996). En igualdad de condiciones, el uso de hidrógeno puede aumentar el caudal de fusión (MFR) o el índice de fusión (MI), en donde el MFR o el MI son influenciados por la concentración de hidrógeno. Una relación molar de hidrógeno a monómero total (H_2/monómero), hidrógeno a etileno (H_2/C_2), o hidrógeno a comonómero (H_2/C_x), puede ser de 0,0001 a 10, alternativamente de 0,0005 a 5, alternativamente de 0,001 a 3, alternativamente de 0,001 a 0,10.

Las condiciones de (co)polimerización pueden incluir una presión parcial de etileno en el o los reactores de polimerización independientemente de 690 a 3450 kilopascales (kPa, 100 a 500 libras por pulgada cuadrada absoluta [psia]), alternativamente de 1030 a 2070 kPa (150 a 300 psia), alternativamente de 1380 a 1720 kPa (200 a 250 psia), alternativamente 1450 a 1590 kPa (210 a 230 psia), p. ej., 1520 kPa (220 psia). 1000 psia = 6,8948 kPa.

En algunos aspectos, la polimerización en fase gaseosa se lleva a cabo en un reactor de polimerización en fase de gas fluidizado (FB-GPP) bajo condiciones relevantes de polimerización en fase gaseosa, en lecho fluidizado. Dichas condiciones son cualquier variable o combinación de variables que pueden afectar a una reacción de polimerización en el reactor de FB-GPP, o una composición o propiedad de un producto de copolímero de etileno/alfa-olefina hecho de este modo. Las variables pueden incluir el diseño y el tamaño del reactor, la composición y la cantidad de catalizador; composición y cantidad; relación molar de dos reacciones diferentes; presencia o ausencia de gases de alimentación, tales como H_2 y/o O_2, la relación molar de gases de alimentación frente a reactivos, ausencia o concentración de materiales interferentes (p. ej., H_2O), ausencia o presencia de un agente de condensación inducido (ICA), tiempo de residencia de polímero promedio (avgPRT) en el reactor, presiones parciales de constituyentes, velocidades de alimentación de monómeros, temperatura del lecho del reactor (p. ej., temperatura de lecho fluidizado), naturaleza o secuencia de etapas del proceso, períodos de tiempo para la transición entre etapas. Al realizar un método de la invención, las variables distintas de las que se describen o cambian por el método de la invención, pueden mantenerse constantes.

La relación molar de comonómero/etileno gaseoso C_x/C_2 de comonómero y etileno que se alimenta al reactor de FB-GPP puede ser de 0,0001 a 0,1, alternativamente de 0,0002 a 0,05, alternativamente de 0,0004 a 0,02.

Presión parcial de etileno en el reactor de FB-GPP. De 690 a 2070 kilopascales (kPa, es decir, de 100 a 300 psia (libras por pulgada cuadrada absoluta)); alternativamente, de 830 a 1655 kPa (120 a 240 psia), alternativamente, de 1300 a 1515 kPa (190 a 220 psia). Alternativamente, la presión parcial de etileno puede ser de 690 a 3450 kilopascales (kPa, 100 a 500 libras por pulgada cuadrada absoluta (psia)), alternativamente de 1030 a 2070 kPa (150 a 300 psia), alternativamente de 1380 a 1720 kPa (200 a 250 psia), alternativamente de 1450 a 1590 kPa (210 a 230 psia), p. ej., 1520 kPa (220 psia). 1000 psia = 6,8948 kPa.

Las relaciones molares del gas H_2/C_2 en el reactor FB-PP pueden ser de 0,00001 a 0,25.

La concentración relativa de oxígeno (O_2) a etileno ("O_2/C_2", partes de volumen de O_2 por millón de partes de volumen etileno [ppmv]) en el reactor FB-GPP. En algunas realizaciones, el O_2/C_2 es de 0,0000 a 0,20 ppmv, alternativamente de 0,0001 ppm a 0,200 ppmv, alternativamente de 0,0000 a 0,183 ppmv, alternativamente de 0,0000 a 0,163 ppmv.

La temperatura del lecho del reactor FB-GPP puede ser de 80 ° a 120 °C, alternativamente de 81 ° a 115 °C., alternativamente de 84 ° a 110 °C.

Tiempo de residencia, promedio para polímero (avgPRT). El número de minutos o horas en promedio que el producto polimérico reside en el reactor de FB-GPP. El avgPRT puede ser de 30 minutos a 10 horas, alternativamente de 60 minutos a 5 horas, alternativamente de 90 minutos a 4 horas, alternativamente de 1,7 a 3,0 horas.

El arranque o el reinicio de un reactor FB-GPP reabastecido (arranque en frío) o el reinicio de un reactor de transición FB-GPP (inicio caliente), incluye un período de tiempo que es antes de alcanzar las condiciones de polimerización en estado estacionario de la etapa (a). El arranque o el reinicio pueden incluir la utilización de semilla de polímero precargado o cargado, respectivamente, en el reactor de lecho fluidizado. La semilla de polímero puede estar compuesta de polvo de un polietileno, tal como un homopolímero de polietileno o el copolímero de etileno/alfa-olefina.

El arranque o el reinicio del reactor de FB-PP también puede incluir transiciones de atmósfera de gas que comprenden purgar aire u otros gases no deseados del reactor con un gas de purga inerte (anhidro) seco, seguido de purga del gas de purga inerte seco del reactor de FB-GPP con gas de etileno seco. El gas de purga inerte seco puede consistir esencialmente en nitrógeno molecular (N_2), argón, helio, o una mezcla de dos o más de los mismos. Cuando no está en funcionamiento, antes del arranque (arranque en frío), el reactor FB-GPP contiene una atmósfera de aire. El gas de purga inerte seco puede utilizarse para barrer el aire desde un reactor FB-GPP puesto de nuevo en marcha durante las etapas tempranas del arranque, para obtener un reactor de FB-GPP que tenga una atmósfera que consiste en el gas de purga inerte seco. Antes de reiniciar (p. ej., después de un cambio en las semillas), un reactor de transición FB-GPP puede contener una atmósfera de ICA no deseada u otro gas o vapor no deseado. El gas de purga inerte seco puede utilizarse para barrer el vapor o gas no deseado del reactor de transición FB-GPP durante las etapas tempranas del reinicio, para obtener el reactor de FB-GPP una atmósfera que consiste en el gas de purga inerte seco. Cualquier gas de purga inerte seco puede barrerse del reactor de FB-PP con el gas de etileno seco. El gas de etileno seco puede contener, además, gas hidrógeno molecular, de manera que el gas de etileno seco se alimente al reactor de lecho fluidizado como una mezcla de los mismos. Alternativamente, el gas de hidrógeno molecular seco puede introducirse por separado, y después de que la atmósfera del reactor de lecho fluidizado haya realizado la transición a etileno. Las transiciones de atmósfera de gas se pueden hacer antes, durante o después de calentar el reactor de FB-PP a la temperatura de reacción de las condiciones de polimerización.

El arranque o el reinicio del reactor de FB-PP también incluye introducir alimentaciones de reactivos y reactivos en su interior. Los reactivos incluyen el etileno y la alfa-olefina. Los reactivos alimentado en el reactor de lecho fluidizado incluyen el gas de hidrógeno molecular y el agente de condensación inducido (ICA) y el sistema de catalizador de circonoceno-titanoceno secado por pulverización.

En algunos aspectos, cualquier compuesto, composición, formulación, mezcla o producto de reacción del presente documento puede estar libre de cualquiera de los elementos químicos seleccionados del grupo que consiste en: H, Li, Be, B, C, N, O, F, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, I, Cs, Ba, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, lantanoides y actinoides; con la condición de que no se excluyan los elementos químicos requeridos por el compuesto, composición, formulación, mezcla o producto de reacción (p.ej. el Zr requerido por un circonoceno).

Precede alternativamente a una realización distinta. ASTM significa la organización de patrones, ASTM International, West Conshohocken, Pensilvania, EE. UU. IUPAC es la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (Secretariado de IUPAC, Research Triangle Park, Carolina del Norte, EE. UU.). "Puede" confiere una elección permitida, no un imperativo. "Operativos" significa funcionalmente capaces o eficaces. "Opcional(mente)" significa que está ausente (o excluido), alternativamente está presente (o incluido).

Alquilo: un radical monovalente de un hidrocarburo saturado, que puede ser de cadena lineal, cadena ramificada o cíclica. Las realizaciones pueden ser C_1 o cadena lineal superior o C_3 o cadena ramificada superior; alternativamente C_1 o cadena lineal superior o C_4 o ramificado penúltimo superior; alternativamente C_1 o cadena lineal superior; alternativamente C_4 o ramificado penúltimo superior. Los ejemplos de alquilo ramificado penúltimo son 2-metilpropilo (C_4), 3-metilbutilo (C_5), 4-metilpentilo (C_6), 5-metilhexilo (C_7), 6-metilheptilo (C_8), 7-metiloctilo (C_9) y 8-metilnonilo (C_{10}). El término de alquilo ramificado, también conocido como iso-alquilo, tiene un grupo metilo unido al penúltimo átomo de carbono de la cadena. El alquilo iso-(C_3-C_{10}) (ramificado penúltimo) incluye 1-metiletilo, 2-metilpropilo, 3-metilbutilo, 4-metilpentilo, 5-metilhexilo, 6-metilheptilo, 7-metiloctilo y 8-metilnonilo y es un alquilo de fórmula $-(CH_2)_iC(H)(CH_3)_2$, en donde el subíndice i es un número entero de 0 a 7, respectivamente. El alquilo (C_3-C_{10}) (lineal) normal incluye

propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo y decilo y es un alquilo de fórmula $-(CH_2)_pCH_3$, en donde el subíndice p es un número entero de 2 a 9, respectivamente.

Alquilaluminoxano: también denominado alquilalumoxano. Un producto de una hidrólisis parcial de un compuesto de trialquilaluminio. Las realizaciones pueden ser un alquilaluminoxano (C_1-C_{10}) , alternativamente un alquilaluminoxano (C_1-C_6), alternativamente un alquilaluminoxano (C_1-C_4), alternativamente un alquilaluminoxano (C_1-C_3), alternativamente un alquilaluminoxano (C_1-C_2) , alternativamente un metilaluminoxano (MAO), alternativamente un metilaluminoxano modificado (MMAO). En algunos aspectos, el alquilaluminoxano es un MAO. En algunas realizaciones, el alquilaluminoxano está soportado sobre sílice sin tratar, tal como sílice de pirólisis. El alquilaluminoxano puede obtenerse de un proveedor comercial o prepararse por cualquier método adecuado. Los métodos adecuados para preparar alquilaluminoxanos son bien conocidos. Se describen ejemplos de dichos métodos de preparación en las patentes US- 4.665.208; US-4.952.540; US-5.091.352; US-5.206.199; US-5.204.419; US-4.874.734; US-4.924.018; US-4.908.463; US-4.968.827; US-5.308.815; US-5.329.032; US-5.248.801; US-5.235.081; US-5.157.137; US-5.103.031; US-5.391.793; US-5.391.529; y US-5.693.838; y en las patentes europeas EP-A-0 561 476; EP-B1-0 279 586; y EP-A-0 594-218; y en la patente PCT WO 94/10180.

Compuesto de alquilaluminio: un compuesto que tiene Al menos un grupo alquil-Al. Compuesto de aluminio que contiene mono- o di-(alquilo C_1-C_4). El compuesto de aluminio que contiene mono- o di-(alquilo C_1-C_4 puede utilizarse en lugar de, alternativamente en combinación con, el trialquilaluminio. El compuesto de aluminio que contiene mono- o di-(alquilo C_1-C_4) puede contener independientemente 1 o 2 grupos alquilo (C_1-C_4), y 2 o 1 grupos seleccionados cada uno independientemente del átomo de cloruro y alcóxido (C_1-C_4). Cada alquilo (C_1-C_4) puede ser independientemente metilo; etilo; propilo; 1-metiletilo; butilo; 1-metilpropilo; 2-metilpropilo; o 1,1-dimetiletilo. Cada alcóxido (C_1-C_4) puede ser independientemente metóxido; etóxido; propóxido; 1-metiletóxido; butóxido; 1-metilpropóxido; 2-metilpropóxido; o 1,1-dimetiletóxido. El compuesto de aluminio que contiene mono- o di-(alquilo C_1-C_4) puede ser cloruro de dietilaluminio (DEAC), etóxido de dietilaluminio (DEAE), dicloruro de etilaluminio (EADC), o una combinación o una mezcla de dos o más de los mismos. Trialquilaluminio; un compuesto de fórmula (alquilo(C_1-C_{10}))$_3$Al, en donde cada grupo alquilo (C_1-C_{10}) se selecciona independientemente. El trialquilaluminio puede ser trimetilaluminio, trietilaluminio ("TEAl"), tripropilaluminio, tris(1-metiletil)aluminio, tributilaluminio, tris(2-metilpropil)aluminio ("T2MPAl"), tripentilaluminio, trihexilaluminio ("TnHAl"), trioctilaluminio o una combinación de dos o más de los mismos. En algunos aspectos, el trialquilaluminio es T2MPAl, que es de fórmula $((CH_3)_2C(H)CH_2)_3Al$.

Alfa-olefina. Un compuesto de la fórmula (I): $H_2C=C(H)-R$ (I), en donde R es un grupo alquilo de cadena lineal. Las realizaciones pueden ser una alfa-olefina (C_3-C_{20}). Un compuesto de la fórmula (I): $H_2C = C(H)-R$ (I), en donde R es un grupo alquilo (C_1-C_{18}) de cadena lineal. El grupo alquilo (C_1-C_{18}) es un hidrocarburo saturado monovalente no sustituido que tiene de 1 a 18 átomos de carbono. Los ejemplos de R son metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo y octadecilo. En realizaciones adicionales, la alfa-olefina (C_3-C_{20}) es 1-propeno, 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno; alternativamente, 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno; alternativamente, 1-buteno o 1-hexeno; alternativamente, 1-buteno o 1-octeno; alternativamente, 1-hexeno o 1-octeno; alternativamente 1-buteno; alternativamente 1-hexeno; alternativamente 1-octeno; alternativamente, una combinación de dos cualesquiera de 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno.

Material portador: un sólido poroso en forma de partículas que tiene poros y superficies interiores y exteriores adecuadas para transportar un catalizador. Las realizaciones pueden estar sin tratar o tratadas con un agente de hidrofobización. El material portador sin tratar puede ser una sílice porosa sin tratar y tener un área superficial variable, un volumen poroso y un tamaño de partículas promedio. Cada propiedad se mide utilizando técnicas conocidas convencionales. La sílice sin tratar puede ser sílice amorfa (no cuarzo), alternativamente una sílice amorfa de área de superficie alta (p. ej., de 500 a 1000 m^2/g), alternativamente, una sílice de pirólisis de área de superficie alta. Dichas sílices están disponibles comercialmente de varias fuentes. La sílice puede estar en forma de partículas esféricas, que se obtienen mediante un proceso de secado por pulverización. La sílice sin tratar puede ser calcinada (es decir, deshidratada) o no calcinada. El material portador tratado se prepara tratando un material portador sin tratar con el agente de hidrofobización. El material portador tratado puede tener diferentes propiedades de química de la superficie y/o dimensiones a las del material portador sin tratar.

Composición: una composición química. Disposición, tipo y relación de átomos en moléculas, y tipo y cantidades relativas de moléculas en una sustancia o material.

Compuesto: una molécula o colección de moléculas.

Concentración: un método para aumentar lentamente la masa o cantidad molar del/de los constituyente/s químico/s menos volátil/es por unidad de volumen de una mezcla continua que comprende componente/s químicos más volátil/es y menos volátil/es. El método elimina gradualmente más del/de los constituyente/s químicos más volátiles que los constituyentes menos volátil/es de la mezcla continua, para dar un concentrado que tenga una mayor cantidad de masa o molar de los constituyente/s químico/s menos volátil/es por unidad de volumen que la que diera la mezcla continua. El concentrado puede ser un sólido precipitado.

Que consiste esencialmente en, consiste/n esencialmente en, y similares. Expresiones parcialmente cerradas que excluyen cualquier cosa que afecte a las características básicas y novedosas de lo que describen, pero que, de otro modo, permiten cualquier otra cosa. En algunos aspectos, una cualquiera, alternativamente cada expresión "que consiste esencialmente en" o "consiste esencialmente en", puede reemplazarse por la expresión "que consiste en" o "consiste en", respectivamente.

(Co)polimerización: polimerizar un monómero o copolimerizar un monómero y al menos un comonómero.

Método de ensayo de la densidad: medida según la norma ASTM D792-13, *Métodos de ensayo estándar para la densidad y la gravedad específica (densidad relativa) de los plásticos mediante desplazamiento,* Método B (para someter a ensayo plásticos sólidos en líquidos distintos del agua, p. ej., en 2-propanol líquido). Se presentan los resultados en unidades de gramos por centímetro cúbico (g/cm^3).

Seco. Anhidro. Un contenido de humedad de 0 a menos de 5 partes por millón según las partes totales en peso. Los materiales introducidos al reactor o reactores durante una reacción de polimerización están secos.

Cantidad eficaz: cantidad suficiente para lograr un resultado apreciable.

Etileno: un compuesto de fórmula $H_2C=CH_2$.

Alimentaciones. Cuantificación de reactivos y/o reactivos que se añaden o "se introducen" en un reactor. Cada alimentación puede ser independientemente continua o intermitente y medirse, p. ej., dosificada, para controlar las cantidades de los diversos reactivos.

Película: las propiedades de la película reivindicada se miden en películas monocapa de 25 micras de espesor.

Método de ensayo del índice de fluidez (190 °C, 21,6 kg, "FI_{21}"): utilizar la norma ASTM D1238-13, *Método de ensayo normalizado para los caudales de fusión de los termoplásticos mediante platómetro de extrusión,* utilizando condiciones de 190 °C./21,6 kilogramos (kg). Se presentan los resultados en unidades de gramos eluidos por 10 minutos (g/10 min).

Método de cromatografía de permeación en gel (GPC): Método de ensayo de peso molecular promedio en peso: se determina el M_w, el peso molecular promedio en número (M_n), y M_w/M_n, utilizando cromatogramas obtenidos en un instrumento de cromatografía de permeación de gel a alta temperatura (HTGPC, Polymer Laboratories). El HTGPC está equipado con líneas de transferencia, un detector de índice de refracción diferencial (DRI), y tres columnas PLgel 10 µm Mixed-B de Polymer Laboratories, todo ello contenido en un horno mantenido a 160 °C. El método utiliza un disolvente compuesto por TCB, tratado con BHT, a un caudal nominal de 1,0 mililitros por minuto (ml/min) y un volumen de inyección nominal de 300 microlitros (µl). Se prepara el disolvente disolviendo 6 gramos de hidroxitolueno butilado (BHT, antioxidante) en 4 litros (l) de 1,2,4-triclorobenceno (TCB) de grado reactivo, y filtrando la solución resultante a través de un filtro de Teflón de 0,1 micras (µm), para proporcionar el disolvente. Se desgasifica el disolvente con un desgasificador en línea antes de que entre en el instrumento HTGPC. Se calibran las columnas con una serie de patrones de poliestireno monodisperso (PS). Por separado, se preparan concentraciones conocidas de polímero de ensayo disuelto en disolvente, calentando cantidades conocidas del mismo en volúmenes conocidos de disolvente, a 160 °C con agitación continua durante 2 horas, para proporcionar las soluciones. (Se miden todas las cantidades gravimétricamente). Concentraciones objetivo de la solución, c, de polímero de ensayo de 0,5 a 2,0 miligramos de polímero por mililitro de solución (mg/ml), utilizándose las concentraciones más bajas, c, para polímeros de mayor peso molecular. Antes de ejecutar cada muestra, se purga el detector DRI. Después, se aumenta el caudal en el aparato a 1,0 ml/min, y se deja que el detector DRI se estabilice durante 8 horas, antes de inyectar la primera muestra. Se calcula M_w y M_n, utilizando relaciones de calibración universales con las calibraciones de columna. Calcular el valor MW en cada volumen de elución con la siguiente ecuación:

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

donde el subíndice "X" representa la muestra de ensayo, el subíndice "PS" representa los estándares PS, a_{PS} = 0,67, K_{PS} = 0,000175, y a_X y K_X se obtienen de la bibliografía publicada. Para polietilenos, a_X/K_X = 0,695/0,000579. Para polipropilenos a_X/K_X = 0,705/0,0002288. En cada punto del cromatograma resultante, calcular la concentración, c, a partir de una señal de DRI sustraída de la línea base, I_{DRI}, utilizando la siguiente ecuación: $c = K_{DRI}I_{DRI}/(dn/dc)$, en donde K_{DRI} es una constante determinada calibrando el DRI, / indica división, y dn/dc es el incremento del índice de refracción para el polímero. Para polietileno, dn/dc = 0,109. Se calcula la recuperación de masa de polímero a partir de la relación del área integrada del cromatograma de la cromatografía de concentración sobre el volumen de elución y la masa de inyección, que es igual a la concentración predeterminada multiplicada por el volumen del bucle de inyección. Todos los pesos moleculares se presentan en gramos por mol (g/mol), a menos que se indique lo contrario. Se describen más detalles con respecto a métodos de determinación de Mw, Mn, MWD, en la patente US-

2006/0173123, páginas 24-25, párrafos [0334] a [0341]. Gráfico de dW/dLog(MW) en el eje y, frente a Log(MW) en el eje x, para obtener un cromatograma de GPC, en donde el Log(MW) y dW/dLog(MW) son como se definieron anteriormente.

1-hexeno("C_6"): $H_2C=C(H)(CH_2)_4CH_3$.

Agente hidrofobizante: compuesto orgánico u organosilícico que forma un producto de reacción estable con los grupos hidroxilos superficiales de la sílice pirógena. Las realizaciones pueden ser un compuesto de polidiorganosiloxano o un monómero de organosilicio, que contiene grupos salientes unidos por silicio (p. ej., Si-halógeno, Si-acetoxi, Si-oximo (Si-ON=C<), Si-alcoxi, o grupos Si-amino) que reaccionan con grupos hidroxilo superficiales de sílice pirogénica sin tratar, para formar enlaces Si-O-Si, con pérdida de molécula de agua como subproducto. El compuesto de polidiorganosiloxano, tal como un polidimetilsiloxano, contiene grupos de Si-O-Si de cadena principal, en donde el átomo de oxígeno puede formar un enlace de hidrógeno estable a un grupo hidroxilo de superficie de sílice pirogénica. El agente de hidrofobización a base de silicio puede ser cloruro de trimetilsililo, dimetildiclorosilano, un fluido de polidimetilsiloxano, hexametildisilazano, un octiltrialcoxisilano (p. ej., octiltrimetoxisilano), y una combinación de dos o más de los mismos.

Agente de condensación inducido (ICA): Un líquido inerte útil para enfriar materiales en reactores de polimerización en fase gaseosa (p. ej., un reactor de lecho fluidizado). Las realizaciones pueden ser un alcano (C_5-C_{20}), alternativamente un alcano (C_{11}-C_{20}), alternativamente un alcano (C_5-C_{10}). En algunos aspectos, el ICA es un alcano (C_5-C_{10}). En algunos aspectos, el alcano (C_5-C_{10}) es un pentano, p. ej., pentano normal o isopentano; un hexano; un heptano; un octano; un nonano; un decano; o una combinación de dos o más de los mismos. En algunos aspectos, el ICA es isopentano (es decir, 2-metilbutano). El método de polimerización de la invención, que utiliza el ICA, puede denominarse, en la presente memoria, como una operación de modo de condensación inerte (ICMO). Concentración en fase gaseosa, medida utilizando cromatografía de gases, calibrando el porcentaje del área del pico al porcentaje en moles (% en moles), con un patrón de mezcla de gases de concentraciones conocidas de componentes ad rem en fase gaseosa. La concentración puede ser del 1 al 10 % en moles, alternativamente del 3 al 8 % en moles. La utilización de ICA es opcional. En algunos aspectos, incluidos algunos de los ejemplos inventivos descritos más adelante, se utiliza un ICA. Por ejemplo, en aspectos del método de elaboración de una mezcla de ICA y catalizador, pueden introducirse en un reactor de polimerización. En otros aspectos del método, la utilización de ICA puede omitirse, y un catalizador seco premezclado mixto puede introducirse como tal en el reactor de polimerización, que carece de ICA.

Inerte: Generalmente, no es reactivo (apreciable) o no interfiere (apreciablemente) en la reacción de polimerización de la invención. El término "inerte", como se aplica al gas de purga o a la alimentación de etileno, significa un contenido de oxígeno molecular (O_2) de 0 a menos de 5 partes por millón a base de partes totales en peso del gas de purga o de la alimentación de etileno.

Método de ensayo del índice de fusión (190 °C, 2,16 kilogramos (kg), "I_2"): se mide según la norma ASTM D1238-13, utilizando condiciones de 190 °C/2,16 kg, antes denominada "Condición E", y también conocida como I_2. Se presentan los resultados en unidades de gramos eluidos por 10 minutos (g/10 min).

Polietileno: Una macromolécula, o colección de la misma, compuesta por unidades constitucionales de: (A) 100 por ciento en moles (% en moles) de unidades etilénicas (homopolímero); o (B) de 50 a < 100 % en moles, alternativamente 70 a < 100 % en moles, alternativamente 80 a < 100 % en moles, alternativamente 90 a < 100 % en moles, alternativamente de 95 a < 100 % en moles de unidades comonoméricas etilénicas y olefínicas restantes, por ejemplo, derivadas de al menos una alfa-olefina (C_3-C_{20}), alternativamente una alfa-olefina (C_4-C_{20}).

Cuarzo: una forma cristalina no porosa no tratada de dióxido de silicio. Material particulado o en masa.

Sílice. Una forma particulada de dióxido de silicio que puede ser amorfa. Cristalino, o similar a gel. Incluye cuarzo fundido, sílice pirogénica, gel de sílice y aerogel de sílice. Sílice de pirólisis, hidrófoba pretratada: un producto de la reacción de poner en contacto una sílice de pirólisis sin tratar con un agente hidrofobizante, para que reaccione con los grupos hidroxilo superficiales de la sílice de pirólisis sin tratar, modificando de esta manera la química superficial de la sílice de pirólisis para dar una sílice de pirólisis hidrófoba pretratada. El agente de hidrofobización puede ser a base de silicio. Sílice de pirólisis sin tratar: sílice de pirólisis producida en una llama. Consiste en polvo de sílice amorfa elaborado fusionando gotas microscópicas en partículas secundarias tridimensionales ramificadas, en forma de cadena, que se aglomeran en partículas terciarias. No es cuarzo.

Secado por pulverización: formar rápidamente un sólido particulado que comprende componentes químicos menos volátiles, mediante la aspiración, a través de un nebulizador, de una mezcla a granel de los componentes químicos menos volátiles y los componentes químicos más volátiles, utilizando un gas caliente. El tamaño de la partícula y la forma del sólido particulado formados por secado por pulverización, pueden ser diferentes a los de un sólido precipitado.

Material de soporte; un sólido no poroso en forma de partículas adecuado para alojar en sus superficies exteriores un catalizador.

Sistema: una disposición de diferentes constituyentes químicos relacionados entre sí para formar un conjunto funcional.

Transporte: desplazamiento de un lugar a otro. Incluye de reactor a reactor, tanque a reactor, reactor a tanque, y planta de elaboración a instalación de almacenamiento, y viceversa.

Ejemplos

Catalizador de circonoceno 1 (Zr1) soportado sobre sílice. Se cargan 575,7 kilogramos (kg) de tolueno anhidro en un reactor agitado A (reactor A). Luego se añaden 481,24 kg de una solución al 30 % en peso de metilalumoxano (MAO) en tolueno al reactor A. Las líneas de transferencia se enjuagan con 49 kg de tolueno, añadiéndose el enjuague al reactor A. Mientras se agita la solución resultante a temperatura ambiente, se añaden 41,8 kg de una solución al 25 % en peso de dicloruro de bis(1-metil-3-butilciclopentadienil)circonio de un recipiente. Se enjuaga el recipiente y la línea de transferencia con 97,6 kg de tolueno, añadiendo el enjuague al reactor A. Se continúa mezclando el contenido del reactor A durante 60 minutos. En otro recipiente, el reactor B encamisado, se cargan 385,9 kg de sílice de grado deshidratado 948 (W.R. Grace). Mientras se agita, se transfiere lentamente el contenido del reactor A en el reactor B. Se enjuaga el reactor A con 136,2 kg de tolueno y se añade el enjuague en el reactor B. Se mezcla el contenido en el reactor B temperatura ambiente durante 60 minutos. Luego se añaden 27,2 kg de una solución al 10 % en peso de KEMANIME AS 990 ($C_{18}H_{37}N(CH_2CH_2OH)_2$) en tolueno a la mezcla, y se agita la mezcla resultante en el reactor B a temperatura ambiente durante 30 minutos. Se aumenta la temperatura de la camisa del reactor B a 80 °C, y luego se seca la suspensión al vacío para obtener 558,4 kg de catalizador de circonio 1 soportado sobre sílice como polvo de flujo libre.

Catalizador de circonio 2 secado por pulverización con el sistema de catalizador de circonoceno 2 (Zr2). Se cargan 18,1 kilogramos (kg) de tolueno anhidro en un reactor agitado A (reactor A). A continuación, se añaden 10,9 kg de una solución al 10 % en peso de metilalumoxano (MAO) en tolueno al reactor A. Después, se carga 1,63 kg de CAB-O-SIL® TS-610 en el reactor A y la suspensión se mezcla durante la noche. Mientras se agita la suspensión resultante a temperatura ambiente, se añaden 221 g de una solución al 23,9 % en peso de dicloruro de bis(1-metil-3-butilciclopentadienil)circonio. Se continúa mezclando el contenido del reactor A durante 60 minutos. La suspensión anterior se secó luego por pulverización mediante utilizando un secador por pulverización a escala piloto. La suspensión se alimentó al secador por pulverización a una velocidad de alimentación de 120 libras por hora. La velocidad del atomizador se mantuvo al 90 %. Se mantiene la temperatura de salida en el condensador a aproximadamente 80 °C y la temperatura de entrada a aproximadamente 160 °C. La composición de catalizador secada por pulverización final ZR2 tenía una carga de circonio del 0,46 % en peso, una carga de aluminio del 15,5 % en peso, y el 2,6 % en peso de tolueno residual.

Catalizador de titanoceno 1 (Ti1): se agita Cp_2TiCl_2 (1,0 g) y T2MPAl (triisobutilaluminio; 20,1 ml, 1,0 M en tolueno) con una barra de agitación magnética durante 30 minutos para obtener el catalizador de tianoceno 1 como una solución en tolueno.

Ejemplo de la invención 1 (IE1): Sistema de catalizador de circonoceno-titanoceno 1. Se añaden 150 mg de catalizador de circonoceno 1 a un vial de 40 ml. Se añaden 0,05 ml de solución del catalizador de titanoceno 1 al catalizador de circonoceno 1 en el vial. Se diluye el contenido con hexano (10 ml) y se permite que la mezcla diluida se asiente a temperatura ambiente durante 1 hora. Se concentra la mezcla resultante al vacío para producir el sistema de catalizador de circonoceno-titanoceno 1 soportado sobre sílice como material sólido.

Ejemplo de la invención 2 (IE2): Sistema de catalizador de circonoceno-titanoceno 2. Se añaden 150 mg de catalizador de circonoceno 1 a un vial de 40 ml. Se añaden 0,20 ml de solución del catalizador de titanoceno 1 al catalizador de circonoceno 1 en el vial. Se diluye el contenido con hexano (10 ml) y se permite que la mezcla diluida se asiente a temperatura ambiente durante 1 hora. Se concentra la mezcla resultante al vacío para producir el sistema de catalizador de circonoceno-titanoceno 2 soportado sobre sílice como material sólido.

Ejemplo 3 (E3): Sistema de catalizador de circonoceno-titanoceno 3. Se añaden 150 mg de catalizador de circonoceno 1 a un vial de 40 ml. Se añaden 0,80 ml de solución de catalizador de titanoceno 1 al catalizador de circonoceno 1 en el vial. Se diluye el contenido con hexano (10 ml) y se permite que la mezcla diluida se asiente a temperatura ambiente durante 1 hora. Se concentra la mezcla resultante al vacío para producir el sistema de catalizador de circonoceno-titanoceno 3 como material sólido.

Ejemplo 4 (E4): Sistema de catalizador de circonoceno-titanoceno 4 (esperado). Se utiliza un minisecador por pulverización Büchi B-290 contenido en una guantera con atmósfera de nitrógeno. Se ajuste la temperatura del atomizador a 165 °C y la temperatura de salida entre 60 °C y 70 °C. Se mezcla la sílice de pirólisis (Cabosil TS-610, 3,2 g), MAO en tolueno (10 % en peso, 21 g) y dimetilo de bis(butilciclopentadienil)circonio (0,11 g) en tolueno (72 g). A esta mezcla se añaden 0,53 g de catalizador de titanoceno 1. La mezcla resultante se introduce en un dispositivo

atomizador, produciendo gotículas que luego se ponen en contacto con una corriente de gas nitrógeno caliente para evaporar el líquido del mismo, elaborando de este modo un polvo. Se separa el polvo de la mezcla de gases en un separador ciclónico y se recoge el sistema de catalizador de circonoceno-titanoceno 4 secado por pulverización sobre sílice como polvo en un bote cónico.

Ejemplo 5 (E5): Sistema de catalizador de circonoceno-titanoceno 5 (esperado). Se replica la preparación del sistema de catalizador de circonoceno-titanoceno 4 excepto el uso de 1,11 g de catalizador de titanoceno 1 en lugar de 0,53 g de catalizador de titanoceno 1 y se recoge el sistema de catalizador de circonoceno-titanoceno 5 secado por pulverización sobre sílice como polvo en un bote cónico.

Ejemplo de la invención 6 (IE6): Sistema de catalizador de circonoceno-titanoceno 6 (esperado). Se replica la preparación del sistema de catalizador de circonoceno-titanoceno 4 excepto el uso de 2,18 g de catalizador de titanoceno 1 en lugar de 0,53 g de catalizador de titanoceno 1 y se recoge el sistema de catalizador de circonoceno-titanoceno 6 secado por pulverización sobre sílice como polvo en un bote cónico.

Ejemplo A (E(A)): La copolimerización en fase de suspensión de etileno y 1-hexeno catalizada por el sistema de catalizador de circonoceno-titanoceno de una cualquiera de IE1, IE2, E3 a E5 e IE6 para obtener una composición de copolímero de etileno/1-hexeno. Se emplea un reactor de fase de suspensión de 2 litros (l), autoclave de acero inoxidable equipado con un agitador mecánico. Se cicla el reactor varias veces a través de una etapa de calor y purga de nitrógeno para garantizar que el reactor esté limpio y en una atmósfera de nitrógeno inerte. Se añade aproximadamente 1 l de isobutano líquido al reactor purgado a temperatura ambiente. Se añaden 5 g de SMAO (metilalumoxano soportado en sílice) como un depurador bajo presión de nitrógeno. Se enciende el agitador del reactor y se configura la velocidad de rotación a 800 rotaciones por minuto (rpm). Se añade hidrógeno molecular y 1-hexeno al reactor como se especifica a continuación. Se calienta el reactor a 80 °C. Se añade etileno para alcanzar 862 kilopascales (kPa; 125 libras por pulgada cuadrada (psi) de presión diferencial. Se añaden aproximadamente 50 miligramos (mg) de catalizador de circonoceno y, opcionalmente, el catalizador de titanoceno (Cp_2TiCl_2/T2MPAl) al reactor como se especifica a continuación a partir de un cilindro de inyección utilizando presión de nitrógeno. Se deja que la polimerización continúe a 80 °C y se añade continuamente etileno para mantener una presión constante. Después de 1 hora, se ventila y se enfría el reactor a temperatura ambiente, luego se abre el reactor y se recupera el copolímero de etileno/1-hexeno. Los datos se recogen más adelante en las Tablas 1 y 2.

Ejemplo B (E(B)): La polimerización en fase gaseosa de etileno y 1-hexeno catalizado por el sistema de catalizador de circonoceno-titanoceno de uno cualquiera de IE1, I2, E3 a E5 y I6 para obtener una composición de copolímero de etileno/1-hexeno. Se emplea un reactor de fase gaseosa de 2 litros, un autoclave de acero inoxidable equipado con un agitador mecánico. Se seca el reactor durante 1 hora, se carga un reactor seco con 400 g de NaCl y se seca adicionalmente mediante calentamiento a 105 °C en nitrógeno durante 30 minutos. Luego se añaden 5 g de SMAO (metilalumoxano soportado en sílice) como un depurador bajo presión de nitrógeno. Después de añadirse SMAO, se sella el reactor y se agitan los contenidos del reactor. Se carga el reactor con 1-hexeno y opcionalmente hidrógeno como se especifica a continuación. Se presuriza el reactor cargado con etileno (presión total = 225 psi). Se deja que el sistema alcance un estado estacionario, luego se cargan en el reactor aproximadamente 20 mg de catalizador de circonoceno y, opcionalmente, el catalizador de titanoceno (Cp_2TiCl_2/T2MPAl). Se lleva la temperatura del reactor a 80 °C, y se mantiene a 80 °C durante todo el ciclo del experimento. Se mantiene una relación molar constante de C_6/C_2 y la presión de etileno. Se deja que la polimerización continúe durante 60 minutos. Luego, se ventila y se enfría el reactor, y se abre. Se lava el contenido resultante con agua, luego con metanol y se seca para obtener la composición de copolímero de etileno/1-hexeno. Se determina la actividad (kilogramos de copolímero fabricados/gramo de catalizador utilizado-hora, kg/g-hora) como relación entre el rendimiento del polímero y la cantidad de catalizador añadida al reactor. Se determina el peso molecular (Mw) por GPC. Los datos se recogen más adelante en la Tabla 3.

Ejemplo comparativo A (CE(A)): se replica E(A) excepto que se omite el catalizador de titanoceno. Los datos se recogen más adelante en las Tablas 1 y 2.

Ejemplo comparativo B (CE(B)): se replica E(B) excepto que se omite el catalizador de titanoceno. Los datos se recogen más adelante en la Tabla 3.

En las Tablas 1-3, Ej. núm. es ejemplo número; Sistema cat. es un sistema de catalizador, que no es de la invención para los ejemplos comparativos CE(A) y CE(B) y los ejemplos E(A) y E(B); Producto de cat. (kg/g-h) es la productividad del catalizador en kilogramos de polímero fabricado por gramo de catalizador-hora, como se describió anteriormente; C_6 = 1-hexeno; H_2 (l) es la cantidad de gas hidrógeno molecular utilizado, si lo hay, en litros; Mw es el peso molecular promedio en peso de la composición de copolímero de etileno/1-hexeno fabricada como se determina por GPC como se describe anteriormente; Mw/Mw(0) es el peso molecular promedio en peso de la composición de copolímero de etileno/1-hexeno fabricada según lo determinado por GPC como se ha descrito anteriormente (Mw), dividido por Mw(0), que es el peso molecular promedio en peso del polímero fabricado según CE(A) o CE(B), es decir, en ausencia del catalizador de titanoceno, y es una forma de normalizar el aumento ventajoso de Mw para el sistema de catalizador de la invención, el método y la composición del copolímero; Ti/Zr* es peso del Cp_2TiCl_2 dividido por peso del catalizador

de circonoceno, en gramos/gramos; y Al/Zr^ es el peso de trialquilaluminio (p. ej., T2MPAl) dividido por el peso del catalizador de circonoceno, en gramos/gramos.

Tabla 1. Polimerizaciones en fase de suspensión

Ej. N.º	Ref de Sist.	Ti (µmol Ti)	Ref de Prod. (kg/g-h)	C_6 (ml)	H_2 (l)	Pm (g/mol)	Mw / Mw(0)	Ti/Zr* (g/g)	Al/Zr^ (g/g)
CE(A)1	Zr1	0	1,30	20	0	179.944	1,00	0	0
E(A)1	Zr1/ Ti1	1	1,59	20	0	186.245	1,04	0,005	0,02
E(A)2	Zr1/ Ti1	2	1,48	20	0	202.381	1,12	0,010	0,04
E(A)3	Zr1/ Ti1	4	1,49	20	0	201.963	1,12	0,020	0,08
CE(A)2	Zr1	0	2,18	20	0,15	138.687	1,00	0	0
E(A)4	Zr1/ Ti1	0,5	1,78	20	0,15	163.073	1,18	0,002	0,01
E(A)5	Zr1/ Ti1	1	1,56	20	0,15	170.880	1,23	0,005	0,02
E(A)6	Zr1/ Ti1	2	1,47	20	0,15	185.939	1,34	0,010	0,04
E(A)7	Zr1/ Ti1	4	1,40	20	0,15	188.297	1,36	0,020	0,08
CE(A)3	Zr1	0	3,97	60	0,3	116.174	1,00	0	0
E(A)8	Zr1/ Ti1	0,5	3,43	60	0,3	162.750	1,40	0,003	0,01
E(A)9	Zr1/ Ti1	1	3,05	60	0,3	171.638	1,48	0,005	0,02
E(A)10	Zr1/ Ti1	2	2,53	60	0,3	183.537	1,58	0,010	0,04
E(A)11	Zr1/ Ti1	4	2,66	60	0,3	183.927	1,58	0,020	0,08

Como se muestra en la Tabla 1, los sistemas de catalizador de circonoceno-titanoceno y los métodos de polimerización en fase de suspensión relacionados produjeron composiciones de copolímero de etileno/alfa-olefina que tienen un mayor peso molecular promedio en peso (Mw) en comparación con los sistemas de catalizador comparativos y los métodos que tienen el catalizador de circonoceno pero carecen o están libres del catalizador de titanoceno. El aumento del polímero Mw se realizó mediante la introducción del catalizador de hidrogenación Cp_2TiCl_2/T2MPAl y catalizador de polimerización CAT-1 en el reactor por separado. Bajo la condición de que no se añadiera H_2 al reactor, la adición del catalizador de titanoceno dio como resultado un aumento en Mw. Con la adición de H_2 externo, se obtuvo un aumento mayor en Mw utilizando el catalizador de titanoceno.

Los ejemplos de la Tabla 1 no están dentro del alcance de la presente invención.

Tabla 2. Polimerizaciones en fase de suspensión

Ej. N.º	Ref de Sist.	Ti (µmol Ti)	Ref de Prod. (kg/g-h)	C_6 (ml)	H_2 (l)	Pm (g/mol)	Mw / Mw(0)	Ti/Zr* (g/g)	Al/Zr^ (g/g)
CE(A)4	Zr1	0	1,30	20	0	179.944	1,00	0	0
E(A)12	E1	0,25	0,98	20	0	189.204	1,05	0,001	0,00
E(A)13	E2	1	0,85	20	0	270.698	1,50	0,005	0,02
E(A)14	E3	4	0,84	20	0	299.619	1,67	0,020	0,08

Como se muestra en la Tabla 2, los sistemas de catalizador de circonoceno-titanoceno IE1 a IE3 y los métodos de polimerización en fase de suspensión relacionados soportados sobre sílice produjeron composiciones de copolímero de etileno/alfa-olefina que tienen un peso molecular promedio en peso (Mw) aún mayor en comparación con los sistemas de catalizador y métodos comparativos que tienen el catalizador de circonoceno pero carecen o están libres del catalizador de titanoceno. Cuando el catalizador de titanoceno estaba soportado en el catalizador de circonoceno, se obtuvo un Mw superior.

Los ejemplos de la Tabla 2 no están dentro del alcance de la presente invención.

Tabla 3. Polimerizaciones en fase gaseosa.

Ej. N.º	Ref de Sist.	Ti (µmol Ti)	Ref de Prod. (kg/g-h)	C_6 (ml)	H_2 (l)	Pm (g/mol)	Mw / Mw(0)	Ti/Zr* (g/g)	Al/Zr^ (g/g)
CE(B)1	Zr1	0	2,47	0,02	0	143.136	1,00	0	0
E(B)1	Zr1/ Ti1	1	2,10	0,02	0	147.172	1,03	0,012	0,05
E(B)2	Zr1/ Ti1	2	1,88	0,02	0	156.161	1,09	0,025	0,10
E(B)3	Zr1/ Ti1	4	1,99	0,02	0	168.780	1,18	0,050	0,20
CE(B)2	Zr1	0	2,34	0,02	0,35	102.622	1,00	0	0
E(B)4	Zr1/ Ti1	0,5	3,12	0,02	0,35	119.728	1,17	0,006	0,02
E(B)5	Zr1/ Ti1	1	3,49	0,02	0,35	124.876	1,22	0,012	0,05
E(B)6	Zr1/ Ti1	2	3,48	0,02	0,35	122.478	1,19	0,025	0,10
E(B)7	Zr1/ Ti1	4	2,59	0,02	0,35	151.499	1,48	0,049	0,19
E(B)8	IE1	0,25	2,16	0,02	0	161.633	1,13	0,003	0,01
E(B)9	IE2	1	1,07	0,02	0	197.894	1,38	0,013	0,05

Como se muestra en la Tabla 3, los sistemas catalizadores de circonoceno-titanoceno y los métodos de polimerización en fase gaseosa relacionados produjeron composiciones de copolímero de etileno/alfa-olefina que tienen un mayor peso molecular promedio en peso (Mw) en comparación con los sistemas de catalizador comparativos y métodos que tienen el catalizador de circonoceno pero carecen o están libres del catalizador de titanoceno.

Los ejemplos de la Tabla 3 no están dentro del alcance de la presente invención.

Ejemplo de la invención C1 alimentación separada del catalizador de circonoceno y del catalizador de titanoceno en el reactor discontinuo para preparar un sistema de catalizador de circonoceno-titanoceno en el sitio, seguido de polimerización (IE(C1s). Se emplea un reactor de fase de suspensión de 2 litros (l), autoclave de acero inoxidable equipado con un agitador mecánico. Se cicla el reactor varias veces a través de una etapa de calor y purga de nitrógeno para garantizar que el reactor esté limpio y en una atmósfera de nitrógeno inerte. Se añade aproximadamente 1 l de isobutano líquido al reactor purgado a temperatura ambiente. Se añaden 5 g de SMAO (metilalumoxano soportado en sílice) como un depurador bajo presión de nitrógeno. Se enciende el agitador del reactor y se configura la velocidad de rotación a 800 rotaciones por minuto (rpm). Se añade hidrógeno molecular y 1-hexeno al reactor como se especifica a continuación. Se calienta el reactor a 80 °C. Se añade etileno para alcanzar la presión diferencial de 862 kPa (125 psi). Se añade el catalizador de titanoceno (Cp_2TiCl_2/T2MPAl) al reactor (si es necesario) como se especifica a continuación, y luego se añaden por separado aproximadamente 50 miligramos (mg) de catalizador de circonoceno al reactor. Se deja que la polimerización continúe a 80 °C y se añade continuamente etileno para mantener una presión constante. Después de una hora, se ventila y se enfría el reactor a temperatura ambiente, luego se abre el reactor y se recupera la composición de copolímero de etileno/1-hexeno. Los resultados se recogen más adelante en la Tabla 4.

Ejemplo C2 - premezclar catalizador de circonoceno y catalizador de titanoceno en un mezclador para obtener una premezcla no envejecida de la misma, y alimentar la premezcla no envejecida en un reactor discontinuo, seguido de polimerización (IE(C2p). Se emplea un reactor en fase de suspensión de 2 l, un autoclave de acero inoxidable equipado con un agitador mecánico. Se cicla el reactor varias veces a través de una etapa de calor y purga de nitrógeno para garantizar que el reactor esté limpio y en una atmósfera de nitrógeno inerte. Se añade aproximadamente 1 l de isobutano líquido al reactor purgado a temperatura ambiente. Se añaden 5 g de SMAO (metilalumoxano soportado en sílice) como un depurador bajo presión de nitrógeno. Se enciende el agitador del reactor y se configura la velocidad de rotación a 800 rpm. Se añade hidrógeno molecular y 1-hexeno al reactor como se especifica a continuación. Se calienta el reactor a 80 °C. Se añade etileno para alcanzar una presión diferencial de 862 kPa (125 psi). Se premezclan aproximadamente 50 mg de catalizador de circonoceno y una cantidad del catalizador de titanoceno (Cp_2TiCl_2/T2MPAl), la última cantidad se indica mediante las relaciones Ti/Zr* y Al/Zr^ en la Tabla 4 más adelante, juntos durante 30 minutos, y luego se añade la premezcla resultante no envejecida al reactor. Se deja que la polimerización continúe a 80 °C y se añade continuamente etileno para mantener una presión constante. Después de una hora, se ventila y se enfría el reactor a temperatura ambiente, luego se abre el reactor y se recupera la composición de copolímero de etileno/1-hexeno. Los resultados se recogen a continuación en la Tabla 4.

Ejemplos comparativos C (CE(C)1 a CE(C)6): se replica E(C) excepto que se omite el catalizador de titanoceno. Los datos se recogen a continuación en la Tabla 4.

Tabla 4: las polimerizaciones en fase de suspensión utilizando circonoceno alimentado por separado y catalizadores de circonoceno y titanoceno (IE(C1s)) o premezclados y luego alimentados con circonoceno y catalizadores de titanoceno (E(C2p)).

Los Ejemplos E(C2p) 4 a 6, 11 a 14 y 18 a 20 no entran dentro del alcance de la presente invención.									
Ej. N.º	Ref de Sist.	Ti (µmol)	Ref de Prod. (kg/g-h)	C_6 (ml)	H_2 (l)	Pm (g/mol)	Mw / Mw(0)	Ti/Zr* (g/g)	Al/Zr^ (g/g)
CE(C)1	Solo Zr1	0	1,24	20	0	174.830	1	0	0
IE(C1s)1	Zr1/Ti1	1	1,15	20	0	258.735	1,48	0,005	0,02
IE(C1s)2	Zr1/Ti1	4	1,16	20	0	293.390	1,68	0,02	0,08
IE(C1s)3	Zr1/Ti1	10	0,81	20	0	340.084	1,95	0,05	0,2
CE(C)2	Solo Zr1	0	1,32	20	0	180.047	1	0	0
E(C2p)4	Zr1/Ti1	1	0,85	20	0	263.974	1,47	0,005	0,02
E(C2p)5	Zr1/Ti1	4	0,77	20	0	348.957	1,94	0,02	0,08
E(C2p)6	Zr1/Ti1	10	0,56	20	0	354.347	1,97	0,05	0,2
CE(C)3	Solo Zr1	0	0,39	0	0	298.363	1	0	0
IE(C1s)7	Zr1/Ti1	1	0,38	0	0	454.434	1,52	0,005	0,02
E(Cs)8	Zr1/Ti1	2	0,36	0	0	471.734	1,58	0,01	0,04
IE(C1s)9	Zr1/Ti1	14	0,31	0	0	477.336	1,60	0,07	0,28
IE(C1s)10	Zr1/Ti1	20	0,29	0	0	500.669	1,68	0,1	0,4
CE(C)4	Solo Zr1	0	0,41	0	0	307.088	1	0	0
E(C2p)11	Zr1/Ti1	1	0,37	0	0	318.530	1,04	0,005	0,02
E(C2p)12	Zr1/Ti1	2	0,34	0	0	545.013	1,77	0,01	0,04
E(C2p)13	Zr1/Ti1	14	0,26	0	0	782.822	2,55	0,07	0,28
E(C2p)14	Zr1/Ti1	20	0,25	0	0	897.819	2,92	0,1	0,4
CE(C)5	Solo Zr1	0	1,80	20	1	28.572	1	0	0
IE(C1s)15	Zr1/Ti1	0,5	1,88	20	1	74.981	2,62	0,0025	0,01
IE(C1s)16	Zr1/Ti1	1	1,94	20	1	65.372	2,29	0,005	0,02
IE(C1s)17	Zr1/Ti1	2	2,10	20	1	133.922	4,69	0,01	0,04
CE(C)6	Solo Zr1	0	1,57	20	1	24.959	1	0	0
E(C2p)18	Zr1/Ti1	0,5	1,74	20	1	34.465	1,38	0,0025	0,01
E(C2p)19	Zr1/Ti1	1	1,91	20	1	72.129	2,89	0,005	0,02
E(C2p)20	Zr1/Ti1	2	2,00	20	1	106.845	4,28	0,01	0,04

Como se muestra en la Tabla 4, en relación con los ejemplos comparativos, se logra un aumento en el Mw del polímero introduciendo el catalizador de titanoceno, sin importar si el catalizador de circonoceno y el catalizador de titanoceno se añaden al reactor por separado o son previamente mezclados durante un período de tiempo y luego se añaden previamente mezclados en el reactor. Las realizaciones en donde el catalizador de circonoceno y el catalizador de titanoceno se añaden por separado en el reactor a las mismas relaciones Ti/Zr* y Al/Zr^ logran de forma ventajosa una mayor productividad del catalizador. Esta tendencia es consistente cuando la reacción de polimerización se realiza en presencia de comonómero (C_6) sin H_2 añadido, o en ausencia de comonómero (C_6) sin H_2 añadido, o en presencia de comonómero (C_6) con H_2 añadido.

Ejemplo comparativo (D) reactor de planta piloto de lecho fluidizado en fase gaseosa; catalizador de circonoceno; ningún catalizador de titanoceno; se polimeriza etileno y 1-hexeno; alimentación continua (CE(D)). Utilizando una bomba de jeringa, se alimenta una suspensión de catalizador Zr2 en aceite mineral en el reactor a través de una línea de inyección del catalizador que contiene un mezclador estático helicoidal. Se añade 1,4 kg por hora (3 libras por hora

(lb/h) de isopentano en la línea de inyección del catalizador después de la línea de inyección del catalizador y antes del mezclador estático helicoidal. Después del mezclador estático helicoidal, se añade nitrógeno a la línea de inyección a 2,3 kg/h (5 lb/h). Se inyecta el catalizador en suspensión de la línea de inyección del catalizador en el reactor a través de un tubo exterior o cubierta utilizando 1,8 kg/h adicionales (4 lb/h) de nitrógeno y 3,2 a 3,6 kg/h (7 a 8 lbs/h) de isopentano a través del tubo exterior. Después de alcanzar el equilibrio, se realiza la polimerización en las respectivas condiciones mostradas más adelante en la Tabla 5. Se inicia la polimerización alimentando continuamente el catalizador Zr2 en suspensión en el lecho fluidizado de gránulos de polietileno, junto con etileno y 1-hexeno. No se alimentó gas hidrógeno al reactor, pero se generó hidrógeno en el sitio durante la polimerización. Los gases inertes, el nitrógeno y el isopentano constituyeron el resto de la presión del reactor. Se eliminó continuamente un producto de copolímero de etileno/1-hexeno del reactor para mantener un peso constante del lecho de gránulos en el reactor. Resultados de la Tabla 5.

Ejemplo de la invención (D1) reactor de planta piloto del lecho fluidizado en fase gaseosa; catalizador de circonoceno y titanoceno, alimentados por separado en el reactor para preparar un sistema de catalizador de circonoceno-titanoceno en el sitio; se polimeriza etileno y 1-hexeno; alimentación continua (IE(D1s)). Se replica el procedimiento de CE(D) excepto que también se añade una solución de isopentano de catalizador de titanoceno Ti1 directamente en el reactor a través de una línea de inyección separada (IE(D1). Resultados de la Tabla 5.

Ejemplo (D2) reactor de planta piloto de lecho fluidizado en fase gaseosa; circonoceno y catalizador de titanoceno, premezclados en un mezclador en línea, el catalizador de circonoceno y el catalizador de titanoceno para preparar una premezcla no envejecida de los mismos, y dentro de menos de 5 minutos (aproximadamente 1 minuto) alimentados con la premezcla no envejecida en el reactor; se polimeriza etileno y 1-hexeno; alimentación continua (IE(D1s)). Se replica el procedimiento de CE(D) excepto que también se añade una solución de isopentano del catalizador de titanoceno Ti1 en la línea de alimentación justo antes del mezclador estático helicoidal en línea para formar una premezcla con el Zr2, y se premezcla de alimentación en el reactor (E(D2p). Resultados de la Tabla 5.

Ejemplo (D3) reactor de planta piloto de lecho fluidizado en fase gaseosa; catalizador de circonoceno y titanoceno, se premezcla en una mezcladora discontinua para preparar una premezcla, se premezcla envejecida durante 2 días y después se alimenta la premezcla envejecida resultante en el reactor; se polimeriza etileno y 1-hexeno; alimentación continua (IE(D1s)). Se replica el procedimiento de CE(D) excepto que primero se mezcla la solución de isopentano del catalizador de titanoceno Ti1 y Zr2 en una mezcla para formar una premezcla, envejecer la premezcla durante 2 días y alimentar la premezcla envejecida al reactor (E(D3a). Los resultados se recogen a continuación en la Tabla 5.

Tabla 5: polimerizaciones en reactor piloto de lecho fluidizado de fase gaseosa continua utilizando circonoceno alimentado por separado y catalizadores de titanoceno (IE(D1s)); premezclados y alimentados con catalizadores de circonoceno y titanoceno (E(D2p)) no envejecidos; o premezclados, envejecidos y luego alimentados por catalizadores de circonoceno y titanoceno (E(D3a)).

Ej. N.º	CE(D)	IE(D1s)	E(D2p)	E(D3a)
Mezclado de catalizador de circonoceno y titanoceno	Ninguno	En el sitio en el reactor (alimentaciones separadas)	Premezclado en línea; no envejecidos antes de la alimentación	Premezclado y envejecimiento antes de la alimentación
Sistema de catalizador o catalizador	Solo Zr2	Reactor fabricado en el sitio Zr2 + Ti1	Premezclado no envejecido Zr2 + Ti1	Premezclado envejecido Zr2 + Ti1
Catalizador de circonoceno	Zr2	Zr2	Zr2	Zr2
% en peso de átomos de Zr en alimentación de Zr2	0,0757	0,0757	0,0757	0,0657
Catalizador de titanoceno	Ninguno	Ti1	Ti1	Ti1
% en peso de Cp_2TiCl_2 en alimentación	Ninguno	0,06*	0,06*	0,332**
CONDICIONES DEL REACTOR (RC)	RC	RC	RC	RC
Temperatura (°C)	85	85	85	85
Presión (MPa)	2,64	2,65	2,66	2,65
Presión parcial de etileno (MPa)	1,0	1,0	1,0	1,0
Relación molar de H_2/etileno	0,000087	0,000039	0,000039	0,000050
Relación molar de H_2/C_2	0,87	0,39	0,39	0,50

Ej. N.º	CE(D)	IE(D1s)	E(D2p)	E(D3a)
Relación molar de 1-hexeno/etileno	0,0060	0,0060	0,0060	0,0060
Isopentano % en moles	11,9	12,2	12,5	10,9
Alimentación de etileno (kg/h)	25,8	15,3	10,8	15,0
Alimentación de 1-hexeno (kg/h)	0,39	0,29	0,21	0,26
Alimentación de H_2 (kg/h)	0,000	0,000	0,000	0,000
Ventilación del reactor (kg/h)	13,6	13,4	14,2	21,0
Velocidad total de alimentación de la suspensión (cc/h)	23,0	23,0	23,0	26,5
Velocidad de alimentación de cat. de suspensión (g/h)	19,6	19,6	19,6	19,5
Velocidad de alimentación del átomo de Zr (desde catalizador de Zr2) (g/h)	0,015	0,015	0,015	0,015
Velocidad de alimentación de la solución acuosa de Ti1 (cc/h)	Ninguno	199	200	0
Velocidad de alimentación de Cp_2TiCl_2 (g/h)	0,000	0,074	0,074	0,075
Relación molar de Cp_2TiCl_2/Zr	0,00	1,83	1,84	1,85
Velocidad de producción (kg/h)	22,1	11,0	5,13	8,35
Productividad del catalizador de la suspensión (kg/kg)	1132	561	263	428
% de productividad CE(D)	100%	50%	23%	38%
Peso del lecho (kg)	54,0	55,3	54,9	55,8
Tiempo de residencia, avgPRT (h)	2,5	5,1	10,7	6,7
PROPIEDADES DE RESINA (RP)	PR	PR	PR	PR
Índice de flujo (FI21) (g/10 min)	1,86	0,35	0,16	0,54
Densidad (g/cm^3)	0,9298	0,9257	0,9269	0,9284

Conc. es la concentración, cc es centímetros cúbicos, h es hora, min. es minutos, alimentación es solución de Cp_2TiCl_2/T2MPAl en isopentano, la alimentación es una suspensión de Cp_2TiCl_2, Zr2 y T2MPAl en aceite mineral. E(D2p) y E(D3a) no están incluidos dentro del alcance de la presente invención.

Como se muestra en la Tabla 5 para una operación de polimerización continua, los copolímeros de etileno/1-hexeno con velocidades de flujo de fusión FI_{21} inferiores (peso molecular superior) se producen a tasas de producción inferiores cuando se utiliza el catalizador de titanoceno. Sorprendentemente, los modos de mezcla de catalizador de la adición por separado de los catalizadores de circonoceno y titanoceno (IE(D1s) y el premezclado en línea de estos catalizadores (E(D2p) muestran ventajas sobre el modo de premezclado/envejecimiento (E(D3a). Estos incluyen la mayor capacidad de IE(D1s) y E(D2p) para eliminar el H_2 que se ha generado en el reactor de polimerización con respecto al de E(D3a). La mayor capacidad para eliminar H_2 permite de forma ventajosa la polimerización para elaborar una resina de producto que tenga un FI_{21} inferior en un conjunto dado de condiciones del reactor. Las ventajas también incluyen IE(D1s) que tengan una mayor productividad del catalizador que la de E(D2p). El modo de adición separado (IE(D1) tiene la velocidad de producción superior con el producto del copolímero FI_{21} inferior al producto del copolímero I_{21} fabricado utilizando premezclado/envejecimiento de catalizadores (E(D3a). Y el modo de mezclado en línea (E(D2p) tiene el producto de copolímero inferior FI_{21} (peso molecular superior), sustancialmente menor que lo que se obtiene del modo de premezclado/envejecimiento (E(D3a).

REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar una composición de polietileno, comprendiendo el método la puesta en contacto de etileno y opcionalmente cero, una o más alfa-olefinas (C_3-C_{20}) con un sistema de catalizador de circonoceno-titanoceno que comprende un catalizador de circonoceno y un catalizador de titanoceno, en donde el catalizador de circonoceno comprende un producto de una reacción de activación de dicloruro/dibromuro/dialquilo de ((R^1)$_x$-ciclopentadienil)((R^2)$_y$-ciclopentadienil)circonio y un alquilaluminoxano, en donde el subíndice x es 1 o 2; el subíndice y es 0, 1 o 2; y cada R^1 y R^2 independientemente es metilo, etilo, un alquilo (lineal) normal-(C_3-C_{10}), o un alquilo iso-(C_3-C_{10}); y en donde el catalizador de titanoceno comprende un producto de una reacción de activación de dicloruro de bis(ciclopentadienil)titanio con un trialquilaluminio; en donde el sistema de catalizador de circonoceno-titanoceno se caracteriza por una relación peso/peso de trialquilaluminio al catalizador de circonoceno de 0,005 a 0,25; y en donde el sistema de catalizador de circonoceno-titanoceno se caracteriza por una relación peso/peso de dicloruro de bis(ciclopentadienil)titanio al catalizador de circonoceno de 0,001 a 0,05, en un reactor de polimerización para generar una reacción de polimerización que proporciona una composición de polietileno que comprende un homopolímero de polietileno o etileno/copolímero de alfa-olefina (C_3-C_{20}), respectivamente, y el sistema de catalizador de circonoceno-titanoceno, o un subproducto del mismo, en donde el método comprende alimentar por separado el catalizador de circonoceno y el catalizador de titanoceno mediante entradas de reactor separadas en el reactor de polimerización, elaborando de este modo el sistema de catalizador de circonoceno-titanoceno en el sitio en el reactor de polimerización.

2. El método de la reivindicación 1, en donde el sistema de catalizador de circonoceno-titanoceno se caracteriza por una cualquiera de las limitaciones (i) a (vi): (i) el subíndice x es 1 y el subíndice y es 0, (ii) los subíndices x e y son cada uno 1, (iii) el subíndice x es 1 y el subíndice y es 2, (iv) el subíndice x es 2 y el subíndice y es 0, (v) el subíndice x es 2 y el subíndice y es 1, (vi) el subíndice x es 2 y el subíndice y es 2.

3. El método de las reivindicaciones 1 o 2, en donde el sistema de catalizador de circonoceno-titanoceno se caracteriza por una cualquiera de las limitaciones (i-a) a (viii-a): (i-a) el dicloruro/dibromuro/dialquilo de ((R^1)$_x$-ciclopentadienil)((R^2)$_y$-ciclopentadienil)circonio se selecciona de dicloruro de bis(butilciclopentadienil)circonio, dibromuro de bis(butilciclopentadienil)circonio, dimetilo de bis(butilciclopentadienil)circonio y dietilo de bis(butilciclopentadienil)circonio; (ii-a) el dicloruro/dibromuro/dialquilo de ((R^1)$_x$-ciclopentadienil)((R^2)$_y$-ciclopentadienil)circonio es dicloruro de bis(butilciclopentadienil)circonio; (iii-a) el dicloruro/dibromuro/dialquilo de ((R^1)x-ciclopentadienil)((R^2)$_y$-ciclopentadienil)circonio es dimetilo de bis(butilciclopentadienil)circonio; (iv-a) el dicloruro/dibromuro/dialquilo de ((R^1)$_x$-ciclopentadienil)((R^2)$_y$-ciclopentadienil)circonio es dietilo de bis(butilciclopentadienil)circonio; (v-a) el dicloruro/dibromuro/dialquilo de ((R^1)$_x$-ciclopentadienil)((R^2)$_y$-ciclopentadienil)circonio se selecciona de dicloruro de bis(1-metil-3-butilciclopentadienil)circonio, dibromuro de bis(1-metil-3-butilciclopentadienil)circonio, dimetilo de bis(1-metil-3-butilciclopentadienil)circonio y dietilo de bis(1-metil-3-butilciclopentadienil)circonio; (vi-a) el dicloruro/dibromuro/dialquilo de ((R^1)$_x$-ciclopentadienil)((R^2)$_y$-ciclopentadienil)circonio es dicloruro de bis(1-metil-3-butilciclopentadienil)circonio; (vii-a) el dicloruro/dibromuro/dialquilo de ((R^1)$_x$-ciclopentadienil)((R^2)$_y$-ciclopentadienil)circonio es dimetilo de bis(1-metil-3-butilciclopentadienil)circonio; y (viii-a) el dicloruro/dibromuro/dialquilo de ((R^1)$_x$-ciclopentadienil)((R^2)$_y$-ciclopentadienil)circonio es dietilo de bis(1-metil-3-butilciclopentadienil)circonio.

4. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el trialquilaluminio se selecciona de una cualquiera de las limitaciones (i-b) a (vii-b): (i-b) tri(alquilo (C_1-C_8))aluminio, (ii-b) tri(alquilo (C_3-C_7))aluminio, (iii-b) tri(alquilo (C_4-C_6))aluminio, (iv-b) tri(alquilo (C_4))aluminio, (v-b) tri(alquilo(C_6))aluminio, (vi-b) tri(alquilo 2-metilpropil)aluminio y (vii) tri(hexil)aluminio.

5. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el catalizador de circonoceno está soportado sobre un material portador.

6. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el catalizador de circonoceno y, opcionalmente, el catalizador de titanoceno, se seca por pulverización sobre un material portador.

7. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 **caracterizado por** una cualquiera de las limitaciones (i-c) a (iv-c): (i-c) no se añadió gas hidrógeno molecular (H_2) de origen externo en el reactor de polimerización y no está presente durante la etapa de puesta en contacto del método; (ii-c) el método comprende además añadir gas H_2 de origen externo en el reactor de polimerización durante la etapa de puesta en contacto del método; (iii-c) el método está libre de alfa-olefina (C_3-C_{20}) y produce el homopolímero de polietileno, que contiene unidades constituyentes que se derivan únicamente de etileno; (iv-c) el método comprende además una o más alfa-olefinas (C_3-C_{20}) y produce el etileno/copolímero de alfa-olefina (C_3-C_{20}), que contiene unidades constituyentes monoméricas que se derivan de etileno y unidades constituyentes comonoméricas que se derivan de uno o más comonómero(s) de alfa-olefina (C_3-C_{20}), respectivamente.

8. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 que comprende una polimerización en fase gaseosa opcionalmente en la presencia del gas de hidrógeno molecular (H_2) externo añadido, opcionalmente en la

presencia de un agente de condensación inducido (ICA); y en uno, dos o más reactores de polimerización en fase gaseosa en condiciones de (co)polimerización, elaborando de este modo la composición de polietileno; en donde las condiciones de (co)polimerización comprenden una temperatura de reacción de 80 grados (°) a 110° Celsius (°C); una relación molar del gas hidrógeno molecular al etileno de 0,00001 a 0,25; y una relación molar del comonómero al etileno de 0,001 a 0,20.