

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 949 819**

51 Int. Cl.:

**C08F 210/02** (2006.01)

**C08F 4/659** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.11.2013 PCT/US2013/071020**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.08.2014 WO14123598**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.11.2013 E 13808302 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.06.2023 EP 2953985**

54 Título: **Preparación de poliolefina**

30 Prioridad:

**07.02.2013 US 201361762061 P**

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

**03.10.2023**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**LESTER, C., DALE;  
CANN, KEVIN, J.;  
CAO, PHUONG, A.;  
GOODE, MARK, G.;  
HARI, ABARAJITH, S.;  
HUSSEIN, F., DAVID;  
MARIOTT, WESLEY, R.;  
MOORHOUSE, JOHN, H.;  
PANNELL, RICHARD, B.;  
SAVATSKY, BRUCE, J. y  
ZILKER, DANIEL, P.**

74 Agente/Representante:

**DEL VALLE VALIENTE, Sonia**

ES 2 949 819 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Preparación de poliolefina

5 **Antecedentes**

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

Varias composiciones de catalizadores que contienen un sitio único, por ejemplo, los catalizadores de metalloceno se han usado para preparar copolímeros de polietileno, produciendo copolímeros relativamente homogéneos a buenas tasas de polimerización. A diferencia de las composiciones de catalizadores de Ziegler-Natta tradicionales, las composiciones de catalizador de sitio único, tales como catalizadores de metalloceno, son compuestos catalíticos en donde cada molécula de catalizador contiene uno o sólo unos pocos sitios de polimerización. Los catalizadores de sitio único a menudo producen copolímeros de polietileno que tienen una distribución estrecha de peso molecular. Aunque hay catalizadores de sitio único que pueden producir distribuciones de peso molecular más anchas, estos catalizadores a menudo muestran un estrechamiento de la distribución de peso molecular a medida que aumenta la temperatura de reacción, por ejemplo, para aumentar las tasas de producción. Además, un catalizador de sitio único incorporará a menudo comonomero entre las moléculas del copolímero de polietileno a una velocidad relativamente uniforme. La distribución de peso molecular y la cantidad de incorporación de comonomero se pueden usar para determinar una distribución de la composición.

Para su uso en un reactor, el catalizador de sitio único y otros activadores, tales como metilaluminoxano ("MAO"), a menudo van soportados en materiales sólidos. Estos materiales incluyen partículas de sílice esféricas, entre otros materiales y conformaciones.

El documento WO-A-2011/089017 se refiere a un polietileno que tiene un HLMI (a 21,6 kg/190 °C) de <1 g/10 min, una densidad entre 0,925 a 0,940 g/cm<sup>3</sup>, una resistencia al impacto Charpy según la norma ISO 11542-2:1998 de > 150 kJ/m<sup>2</sup>, una resistencia a la abrasión < 1,1 unidades de índice según la norma ISO 15527:2007 utilizándose Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como abrasivo de prueba, y en donde el polietileno comprende además tanto Hf como Cr como resto catalizador.

El documento WO-A-2008/002524 se refiere a un proceso para la producción de un copolímero de etileno-alfa olefina que incluye polimerizar etileno y al menos una alfa olefina poniendo en contacto el etileno y la al menos una alfa olefina con un catalizador de metalloceno en al menos un reactor de fase gaseosa a una presión del reactor de 0,07 MPa a 7,0 MPa (0,7 a 70 bares) y una temperatura del reactor de 200 °C a 1500 °C.

La patente US-A-2006/293470 se refiere a un proceso de polimerización para producir poliolefinas, proceso que emplea una composición catalizadora secada por pulverización.

El documento WO-A-2012/074709 se refiere a un proceso de polimerización que comprende: polimerizar una olefina en un reactor en presencia de una composición catalizadora y una sal de carboxilato metálico extraída, en donde la sal de carboxilato metálico extraída se produjo mediante extracción de una sal de carboxilato metálico con un disolvente orgánico que tiene una constante dieléctrica a 25 °C mayor o igual a 3,0.

El documento WO-A-2011/103402 se refiere a un sistema catalítico que comprende: un compuesto catalizador de sitio único; un soporte que comprende alúmina fluorada; y un aluminoxano, en donde el aluminoxano está presente en una cantidad de aproximadamente 10 mm o menos por gramo del soporte.

50 **Resumen**

Una realización descrita en la presente descripción proporciona un método para fabricar un catalizador de polimerización soportado. El método incluye conformar un compuesto catalítico que comprende bis(n-propilciclopentadienil)hafnio (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, bis(n-propilciclopentadienil)hafnio F<sub>2</sub>, bis(n-propilciclopentadienil)hafnio Cl<sub>2</sub> o cualquier combinación de los mismos;

mezclar el compuesto catalítico con un activador para conformar un complejo catalizador;

60 combinar el complejo catalizador con un soporte para conformar un catalizador soportado en donde el soporte es un óxido inorgánico y el óxido inorgánico es sílice; y

secar el catalizador soportado para unir el complejo catalizador al soporte de sílice, en donde el catalizador de polimerización soportado tiene una distribución del tamaño de partículas en donde el 10 % de las partículas tienen un tamaño menor o igual a 20 micrómetros, el 50 % de las partículas tienen un tamaño menor o igual a 42 micrómetros, y el 90 % de las partículas tienen un tamaño menor o igual a 75,4 micrómetros, y en donde el catalizador soportado

5 produce polímero de poliolefina en un reactor de lecho fluidizado en fase gaseosa, en donde el polímero de poliolefina tiene un tamaño de partícula promedio superior a 0,660 mm, tiene una productividad promedio superior a 7000 g de resina/g de catalizador y constituye una distribución de partículas de resina con tamaños en los que el 20 % de las partículas de resina tienen un tamaño mayor de 1 mm y tiene una relación promedio entre la densidad aparente fluidizada y la densidad aparente sedimentada (FBD/SBD) de al menos un 4 % superior a un promedio de FBD/SBD para las partículas de resina formadas a partir del compuesto catalizador soportado en otros soportes de sílice cuando las polimerizaciones producen una misma calidad de polímeros.

10 Se puede proporcionar un método para preparar un catalizador de polimerización soportado que incluye conformar un catalizador que comprende bis(n-propilciclopentadienil)hafnio ( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>. El catalizador se mezcla con metilaluminoxano para conformar un complejo catalítico. El complejo catalizador se combina con un soporte de sílice para conformar un catalizador soportado. El catalizador soportado se seca para unir el complejo catalizador al soporte de sílice. El catalizador soportado forma un polímero que tiene un tamaño de partículas promedio mayor de aproximadamente 0,762 mm (0,03 pulgadas), tiene una productividad promedio superior a aproximadamente 7000 g de resina/g de catalizador y constituye una distribución de partículas de resina donde aproximadamente el 20 % tiene un tamaño mayor de aproximadamente 1 mm.

20 Se puede proporcionar un método para conformar polímeros. El método incluye conformar un catalizador de hafnio soportado. El catalizador de hafnio soportado tiene una productividad de al menos aproximadamente 7000 g de polímero por g de catalizador. El catalizador soportado se hace reaccionar con al menos etileno en un reactor de lecho fluidizado para formar partículas de resina, en donde las partículas de resina tienen un tamaño de partículas de polímero promedio de al menos aproximadamente 0,762 mm (0,0300 pulgadas), una distribución de tamaño donde al menos aproximadamente el 20 % tiene más de 1 mm de diámetro y una relación entre la densidad aparente fluidizada y la densidad aparente sedimentada (FBD/SBD) superior a aproximadamente 0,570.

25 Se puede proporcionar un catalizador de la polimerización para conformar un copolímero de polietileno. El catalizador de la polimerización incluye una pluralidad de partículas de sílice y un catalizador de metaloceno y un activador soportado en la pluralidad de partículas de sílice. El catalizador de la polimerización tiene una distribución de tamaño de partículas en la que aproximadamente el 10 % de las partículas tienen un tamaño menor de aproximadamente 17 a aproximadamente 23 micrómetros, aproximadamente el 50 % de las partículas tienen un tamaño menor de aproximadamente 40 a aproximadamente 45 micrómetros, y aproximadamente el 90 % de las partículas tienen un tamaño menor de aproximadamente 72 a aproximadamente 77 micrómetros. El catalizador de polimerización tiene una respuesta de relación de flujo en estado fundido a aproximadamente 77 °C de aproximadamente 26 y, a aproximadamente 75 °C, de aproximadamente 28.

30 Se puede proporcionar un catalizador de la polimerización para conformar un copolímero de polietileno. El catalizador de la polimerización incluye una pluralidad de partículas de sílice y un catalizador de hafnio y un activador soportado en la pluralidad de partículas de sílice. El catalizador de la polimerización tiene una distribución del tamaño de partículas en la que aproximadamente el 10 % de las partículas tienen un tamaño menor de aproximadamente 17 a aproximadamente 23 micrómetros, aproximadamente el 50 % de las partículas tienen un tamaño menor de aproximadamente 40 a aproximadamente 45 micrómetros, y aproximadamente el 90 % de las partículas tienen un tamaño menor de aproximadamente 72 a aproximadamente 77 micrómetros, y en donde el catalizador de la polimerización forma un lecho de polímero que tiene una relación entre la densidad aparente fluidizada y la densidad aparente sedimentada (FBD/SBD) superior a aproximadamente 0,570.

### 35 **Breve descripción de los dibujos**

La Figura 1 es un gráfico de barras que ilustra las productividades de los catalizadores en diferentes soportes de sílice esférica.

50 La Figura 2 es un gráfico de barras que muestra la respuesta de flujo en estado fundido (MFR) para cada uno de los catalizadores del material de calidad 1270.

55 La Figura 3 es un gráfico de barras que muestra la respuesta de flujo en estado fundido (MFR) para cada uno de los catalizadores del material de calidad 1810.

La Figura 4 es un gráfico de barras que muestra los resultados del tamaño de partículas promedio (APS) para los catalizadores sometidos a ensayo.

60 La Figura 5 es un gráfico de barras que muestra la cantidad de material que queda en un tamiz de malla 18 (aberturas de aproximadamente 1 mm).

La Figura 6 es un gráfico de barras que muestra la cantidad de material que queda en un tamiz de malla 60 (aberturas de aproximadamente 0,25 mm).

65 La Figura 7 es un gráfico de barras de la respuesta del hexeno para la calidad 1270.

La Figura 8 es un gráfico de barras de la respuesta del hexeno para la calidad 1810.

La Figura 9 es un gráfico de barras de la respuesta del hidrógeno para la calidad 1270.

La Figura 10 es un gráfico de barras de la respuesta del hidrógeno para la calidad 1810.

La Figura 11 es un gráfico de barras de la relación entre la densidad aparente fluidizada y la densidad aparente sedimentada para la calidad 1270.

La Figura 12 es un gráfico de barras de la relación entre la densidad aparente fluidizada y la densidad aparente sedimentada para la calidad 1810.

La Figura 13 es un gráfico de barras que ilustra un intervalo para la respuesta del cociente entre la densidad aparente fluidizada/sedimentada para polímeros fabricados usando catalizadores soportados en diferentes soportes de sílice esférica.

### Descripción detallada

Para reactores en fase gaseosa, se pueden usar partículas de sílice esféricas como soportes de catalizador. Por ejemplo, se pueden usar partículas de sílice esféricas que tienen un diámetro promedio de aproximadamente 25 micrómetros ( $\mu\text{m}$ ). Usando un catalizador de metaloceno que contiene hafnio, bis(propilciclopentadienil)dimetil hafnio, (denominado "HfP" en la presente descripción), este tamaño de soporte produce una resina con un tamaño de partículas promedio (APS) de aproximadamente 580  $\mu\text{m}$ . Los últimos estudios con tamaños de soportes más grandes produjeron partículas más grandes, pero también indicaron que los soportes más grandes conseguían una menor productividad del catalizador.

Se evaluaron soportes de sílice de catalizador alternativos para HfP, así como otros soportes de catalizadores. Este estudio se inició para determinar si se podría lograr un tamaño de partícula de resina más grande sin pérdida de productividad. Varios soportes probados, por ejemplo 2408 y 955 de Grace Davison, y ES 70 de PQ Corporation tuvieron un tamaño de partículas promedio más grande y produjeron polímero con tamaños de partículas promedio más grandes. Sin embargo, la mayoría de los soportes probados produjeron polímero con productividades inferiores y con una peor respuesta de flujo en estado fundido, como se describe en la presente descripción.

En cambio, uno de los soportes probados, ES 70 de PQ Corporation, produjo polímero a una productividad similar y respuesta de flujo en estado fundido similar a la de un catalizador de control soportado en ES757, que es un soporte más pequeño de PQ Corporation. Además, el catalizador soportado en ES 70 tenía una mayor relación entre la densidad aparente fluidizada y la densidad aparente sedimentada. Esto indica que el catalizador en este soporte tendrá una ventana de operación más amplia, asegurando una mejor fluidización en el lecho del reactor.

Pueden usarse diversos componentes y sistemas de catalizadores para generar los polímeros y las composiciones de peso molecular descritos. Estas se analizan en las secciones a continuación. La primera sección analiza compuestos catalizadores que pueden usarse en realizaciones, incluyendo catalizadores de metaloceno, entre otros. La segunda sección analiza la generación de suspensiones de catalizadores que pueden usarse para implementar las técnicas descritas. La tercera sección analiza los soportes que pueden usarse. La cuarta sección analiza los activadores de catalizadores que pueden usarse. Las polimerizaciones en fase gaseosa pueden usar agentes de control estático o de continuidad, que se analizan en la quinta sección. En la sexta sección se analiza un reactor de polimerización en fase gaseosa. El uso de la composición de catalizadores para controlar las propiedades del producto se analiza en una sexta sección y se analiza un procedimiento de polimerización a modo de ejemplo en la séptima sección. Los ejemplos de la implementación de los procedimientos descritos se incorporan en una octava sección.

### Compuestos catalíticos

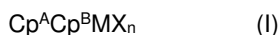
#### Compuestos catalíticos de metaloceno

Los compuestos catalizadores de metaloceno se describen de una forma general en muchas fuentes, por ejemplo, 1 & 2 METALLOCENE-BASED POLYOLEFINS (John Scheirs & W. Kaminsky eds., John Wiley & Sons, Ltd. 2000); G. G. Hlatky en 181 COORDINATION CHEM. REV. 243-296 (1999) y, en particular, para su uso en la síntesis de polietileno en 1 METALLOCENE-BASED POLYOLEFINS 261-377 (2000). Los compuestos catalizadores de metaloceno pueden incluir compuestos de tipo "medio sándwich" y/o "sándwich completo" que tienen uno o más ligandos Cp (ciclopentadienilo) y ligandos isolobales al ciclopentadienilo) unidos a al menos un átomo de metal del Grupo 3 al Grupo 12, y uno o más grupos salientes unidos al al menos un átomo de metal. Como se utiliza en la presente descripción, toda la referencia a la tabla periódica de los elementos y grupos de la misma es la NEW NOTATION publicada en HAWLEY'S CONDENSED CHEMICAL DICTIONARY, decimotercera edición, John Wiley & Sons, Inc., (1997) (reproducida allí con permiso de la IUPAC), a menos que se haga referencia a la forma anterior de la IUPAC señalada con números romanos (que también aparecen en el mismo), o salvo que se indique lo contrario.

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

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

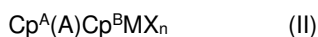
El uno o más compuestos catalizadores de metalloceno pueden representarse mediante la fórmula (I).



En la fórmula (I), M es como se ha descrito anteriormente; cada X se une químicamente a M; cada grupo Cp se une químicamente a M; y n es 0 o un número entero de 1 a 4. En algunas realizaciones, n puede ser 1 o 2. Los ligandos representados por Cp<sup>A</sup> y Cp<sup>B</sup> en la fórmula (I) pueden ser los mismos o diferentes ligandos de ciclopentadienilo o ligandos isolobales al ciclopentadienilo, cualquiera o ambos de los cuales pueden contener heteroátomos y cualquiera o ambos de los cuales pueden estar sustituidos por un grupo R. En al menos una realización específica, Cp<sup>A</sup> y Cp<sup>B</sup> se seleccionan independientemente del grupo que consiste en ciclopentadienilo, indenilo, tetrahidroindenilo, fluorenilo y derivados sustituidos de cada uno.

Independientemente, cada Cp<sup>A</sup> y Cp<sup>B</sup> de fórmula (I) puede estar no sustituido o sustituido con uno cualquiera o una combinación de grupos sustituyentes R. Ejemplos no limitativos de grupos sustituyentes R tal como se usa en la estructura (I), así como sustituyentes de anillo en las estructuras Va-d, analizados y descritos a continuación, incluyen grupos seleccionados del grupo que consiste en radicales hidrógeno, alquilos, alquenos, alquinos, cicloalquilos, arilos, acilos, aroilos, alcoxilos, ariloxilos, alquiltioles, dialquilaminas, alquilamidos, alcocarbonilos, ariloxicarbonilos, carbamoilos, alquil- y dialquil-carbamoilos, aciloxilos, acilaminos, aroilaminos y combinaciones de los mismos. Los ejemplos no limitantes más particulares de sustituyentes R de alquilo asociados con las fórmulas (I) a (Va-d) incluyen grupos metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, ciclopentilo, ciclohexilo, bencilo, fenilo, metilfenilo y terc-butilfenilo y similares, incluyendo todos sus isómeros, por ejemplo, butilo terciario, isopropilo y similares. Otros radicales posibles incluyen alquilos y arilos sustituidos tales como, por ejemplo, radicales fluorometilo, fluoroetilo, difluoroetilo, yodopropilo, bromohexilo, clorobencilo, radicales organometaloides sustituidos con hidrocarbilo, incluyendo trimetilsililo, trimetilgermilo, metildietilsililo y similares, y radicales organometaloides sustituidos con halocarbilo, incluyendo tris(trifluorometil)sililo, metilbis(difluorometil)sililo, bromometildimetilgermilo y similares; y radicales de boro disustituidos que incluyen dimetilboro, por ejemplo; y radicales del Grupo 15 disustituidos, incluyendo dimetilamina, dimetilfosfina, difenilamina, metilfenilfosfina, así como radicales del Grupo 16, incluyendo metoxi, etoxi, propoxi, fenoxi, metilsulfuro y etilsulfuro. Otros grupos sustituyentes R incluyen, pero no se limitan a, olefinas tales como sustituyentes olefínicamente insaturados que incluyen ligandos terminados en vinilo tales como, por ejemplo, 3-butenilo, 2-propenilo, 5-hexenilo, y similares. En una realización a modo de ejemplo, al menos dos grupos R (dos grupos R adyacentes en una realización a modo de ejemplo particular) se unen para formar una estructura de anillo que tiene de 3 a 30 átomos seleccionados del grupo que consiste en carbono, nitrógeno, oxígeno, fósforo, silicio, germanio, aluminio, boro y combinaciones de los mismos. Además, un grupo R sustituyente tal como 1-butanilo puede formar una asociación de unión al elemento M.

- Cada X en la fórmula (I) anterior y para las fórmulas/estructuras (II) a (Va-d) a continuación se selecciona independientemente del grupo que consiste en: cualquier grupo saliente, en una realización a modo de ejemplo; iones de halógeno, hidruros, alquilos C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub>, alquenos C<sub>2</sub> a C<sub>12</sub>, arilos C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub>, alquilarilos C<sub>7</sub> a C<sub>20</sub>, alcoxilos C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub>, ariloxilos C<sub>6</sub> a C<sub>16</sub>, alquilariloxilos C<sub>7</sub> a C<sub>8</sub>, fluoroalquilos C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub>, fluoroarilos C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub> e hidrocarburos que contienen heteroátomos C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub> y sus derivados sustituidos, en una realización a modo de ejemplo más particular; hidruro, iones halógeno, alquilos C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>, alquenos C<sub>2</sub> a C<sub>6</sub>, alquilarilos C<sub>7</sub> a C<sub>18</sub>, alcoxilos C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>, ariloxilos C<sub>6</sub> a C<sub>14</sub>, alquilariloxilos C<sub>7</sub> a C<sub>16</sub>, alquilcarboxilo C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>, carboxilatos de alquilo fluorados C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>, arilcarboxilatos C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub>, alquilarilcarboxilatos C<sub>7</sub> a C<sub>18</sub>, fluoroalquenos C<sub>2</sub> a C<sub>6</sub> y fluoroalquilarilos C<sub>7</sub> a C<sub>18</sub> en una realización a modo de ejemplo aún más particular; hidruro, cloruro, fluoruro, metilo, fenilo, fenoxi, benzoxi, tosilo, fluorometilos y fluorofenilos, en una realización a modo de ejemplo aún más particular; alquilos C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub>, alquenos C<sub>2</sub> a C<sub>12</sub>, arilos C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub>, alquilarilos C<sub>7</sub> a C<sub>20</sub>, alquilos C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub> sustituidos, arilos C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub> sustituidos, alquilarilos C<sub>7</sub> a C<sub>20</sub> sustituidos y alquilos C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub> que contienen heteroátomos, arilos C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub> que contienen heteroátomos y alquilarilos C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub> que contienen heteroátomos, en una realización a modo de ejemplo aún más particular; cloruro, fluoruro, alquilos C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>, alquenos C<sub>2</sub> a C<sub>6</sub>, alquilarilos C<sub>7</sub> a C<sub>18</sub>, alquilos C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> halogenados, alquenos C<sub>2</sub> a C<sub>6</sub> halogenados, y alquilarilos C<sub>7</sub> a C<sub>18</sub> halogenados, en una realización a modo de ejemplo aún más particular; fluoruro, metilo, etilo, propilo, fenilo, metilfenilo, dimetilfenilo, trimetilfenilo, fluorometilos (mono-, di- y trifluorometilos) y fluorofenilos (mono-, di-, tri-, tetra- y pentafluorofenilos), en una realización a modo de ejemplo aún más particular; y fluoruro, en una realización a modo de ejemplo aún más particular.
- Otros ejemplos no limitativos de grupos X incluyen aminas, fosfinas, éteres, carboxilatos, dienos, radicales de hidrocarburos que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, radicales de hidrocarburos fluorados (por ejemplo, -C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> (pentafluorofenilo)), carboxilatos de alquilo fluorados (por ejemplo, CF<sub>3</sub>C(O)O-), hidruros, iones halógenos y combinaciones de los mismos. Otros ejemplos de ligandos X incluyen grupos alquilo tales como radicales de ciclobutilo, ciclohexilo, metilo, heptilo, tolilo, trifluorometilo, tetrametileno, pentametileno, metilideno, metiloxilo, etiloxilo, propoxilo, fenoxilo, bis(N-metilnilida), dimetilamida, dimetilfosfuro y similares. En una realización a modo de ejemplo, dos o más X forman una parte de un anillo o sistema de anillos condensados. En al menos una realización específica, X puede ser un grupo saliente seleccionado del grupo que consiste en iones fluoruro, iones cloruro, iones bromuro, alquilos C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, y alquenos C<sub>2</sub> a C<sub>12</sub>, carboxilatos, acetilacetatos y alcóxidos.
- El compuesto catalizador de metalloceno incluye los de fórmula (1) donde Cp<sup>A</sup> y Cp<sup>B</sup> están unidos formando puente entre sí por al menos un grupo puente (A), de manera que la estructura se representa mediante la fórmula (II).



- Estos compuestos de tipo puente representados por la fórmula (II) se conocen como “metallocenos con puente”. Los elementos Cp<sup>A</sup>, Cp<sup>B</sup>, M, X y n en la estructura (II) son como se han definido anteriormente para la fórmula (1); donde cada ligando Cp está unido químicamente a M, y (A) se une químicamente a cada Cp. El grupo puente (A) puede incluir grupos hidrocarburo divalentes que contienen al menos un átomo del Grupo 13 a 16, tal como, pero sin limitarse a, al menos uno de un átomo de carbono, oxígeno, nitrógeno, silicio, aluminio, boro, germanio, estaño y combinaciones de los mismos; donde el heteroátomo también puede ser alquilo o arilo C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub> sustituido para satisfacer la valencia neutra. En al menos una realización específica, el grupo puente (A) también puede incluir grupos R sustituyentes como se definió anteriormente (para la fórmula (I)) que incluyen radicales halógeno y hierro. En al menos una realización específica, el grupo puente (A) puede representarse mediante alquenos C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>, alquenos C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> sustituidos, oxígeno, azufre, R'<sub>2</sub>C=, R'<sub>2</sub>Si=, =Si(R')<sub>2</sub>Si(R')<sub>2</sub>=, R'<sub>2</sub>Ge=, y R'P=, donde “=” representa dos enlaces químicos, R' se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidruro, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, halocarbilo, halocarbilo sustituido, organometaloide sustituido con hidrocarbilo, organometaloide sustituido con halocarbilo, boro disustituido, átomos del Grupo 15 disustituidos, átomos del Grupo 16 sustituidos y radical halógeno; y donde dos o más R' pueden unirse para formar un anillo o sistema de anillos. En al menos una realización específica, el compuesto catalítico de metalloceno puenteado de fórmula (II) incluye dos o más grupos puente (A). En una o más realizaciones, (A) puede ser un grupo puente divalente unido tanto a Cp<sup>A</sup> como a Cp<sup>B</sup> seleccionado del grupo que consiste en hidrocarbilos C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> divalentes e hidrocarbonilos C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> que contienen heteroátomo, donde los hidrocarbonilos que contienen heteroátomo incluyen de uno a tres heteroátomos.
- El grupo puente (A) puede incluir metileno, etileno, etilideno, propilideno, isopropilideno, difenilmetileno, 1,2-dimetiletileno, 1,2-difeniletileno, 1,1,2,2-tetramiletileno, dimetilsililo, dietilsililo, metil-etilsililo, trifluorometilbutilsililo, bis(trifluorometil)sililo, di(n-butil)sililo, di(n-propil)sililo, di(i-propil)sililo, di(n-hexil)sililo, diciclohexilsililo, difenilsililo, ciclohexilfenilsililo, t-butilciclohexilsililo, di(t-butilfenil)sililo, di(p-tolil)sililo, y los restos correspondientes donde el átomo de Si se reemplaza por un átomo de Ge o un átomo de C; así como dimetilsililo, dietilsililo, dimetilgermilo y dietilgermilo.
- El grupo puente (A) también puede ser cíclico, teniendo, por ejemplo, de 4 a 10 miembros de anillo; en una realización a modo de ejemplo más particular, el grupo puente (A) puede tener de 5 a 7 miembros del anillo. Los miembros de anillo pueden seleccionarse de los elementos mencionados anteriormente, y, en una realización particular, pueden seleccionarse de uno o más de B, C, Si, Ge, N y O. Ejemplos no limitantes de estructuras de anillo que pueden estar presentes como, o como parte de, el resto puente son ciclobutilideno, ciclopentilideno, ciclohexilideno, cicloheptilideno, ciclooctilideno y los anillos correspondientes donde uno o dos átomos de carbono están reemplazados por al menos uno de Si, Ge, N y O. En una o más realizaciones, uno o dos átomos de carbono pueden reemplazarse por al menos



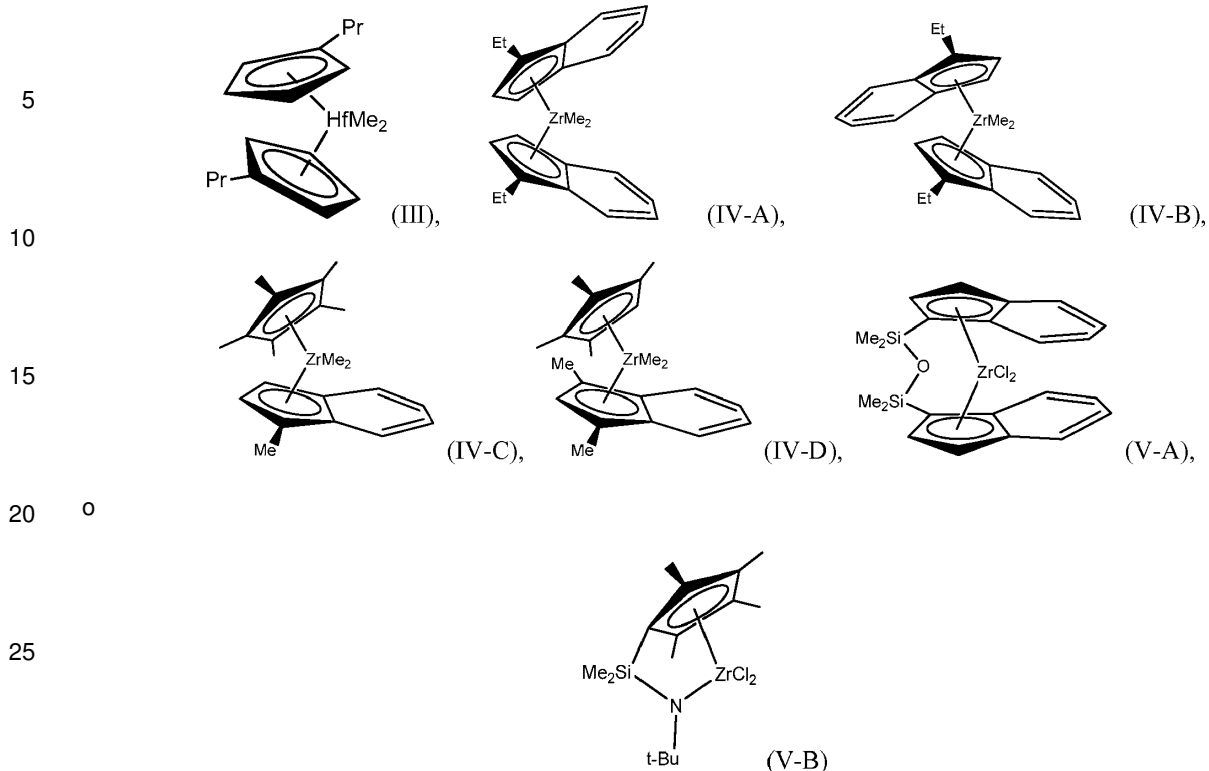
de  $M^0$ ; y  $x+y$  es igual a la valencia de  $M^0$ ;  $r$  es un número entero de 1 a 3; y  $d$  es 1. En algunas realizaciones, el ion borato puede ser de las fórmulas descritas anteriormente donde  $z'$  es 1 o 2,  $q$  es 1, y  $r$  es 1.

El sistema catalítico puede incluir otros catalizadores de sitio único tales como catalizadores que contienen el Grupo 15. El sistema catalítico puede incluir uno o más segundos catalizadores además del compuesto catalítico de sitio único tal como catalizadores basados en cromo, catalizadores Ziegler-Natta, uno o más catalizadores de sitio único adicionales tales como metalocenos o catalizadores que contienen el Grupo 15, catalizadores bimetalicos y catalizadores mixtos. El sistema catalítico también puede incluir  $AlCl_3$ , cobalto, hierro, paladio o cualquier combinación de los mismos.

Los ejemplos ilustrativos pero no limitantes de compuestos catalizadores de metaloceno que pueden usarse incluyen: bis(ciclopentadienil)dimetil titanio; bis(ciclopentadienil)difenil titanio; bis(ciclopentadienil)dimetil circonio; bis(ciclopentadienil)difenil circonio; bis(ciclopentadienil)[dimetil o difenil]hafnio; bis(propilciclopentadienil)dimetil hafnio; bis(ciclopentadienil)dineopentil titanio; bis(ciclopentadienil)dineopentil circonio; bis(indenil)dimetil circonio (rac y mes); bis(ciclopentadienil)dibencil titanio; bis(ciclopentadienil)dibencil circonio; bis(ciclopentadienil)dimetil vanadio; cloruro de bis(ciclopentadienil)metil titanio; (pentametilciclopentadienil) (1-metilindenil)dimetil circonio; (tetrametilciclopentadienil) (1,3-dimetilindenil)dimetil circonio; cloruro de bis(ciclopentadienil)etil titanio; cloruro de bis(ciclopentadienil) fenil titanio; cloruro de bis(ciclopentadienil)metil circonio; cloruro de bis(ciclopentadienil)etil circonio; cloruro de bis(ciclopentadienil)fenil circonio; bromuro de bis(ciclopentadienil)metil titanio; ciclopentadienil trimetil titanio; ciclopentadienil trifenil circonio; ciclopentadienil trineopentil circonio; ciclopentadienil trimetil circonio; ciclopentadienil trifenil hafnio; ciclopentadienil trineopentil hafnio; ciclopentadienil trimetil hafnio; pentametilciclopentadienil triclouro de titanio; pentaetilciclopentadienil triclouro de titanio; bis(indenil) difenil o dicloruro de titanio; bis(metilciclopentadienil) difenil o dihaluro de titanio; bis(1,2-dimetilciclopentadienil) difenil o dicloruro de titanio; bis(1,2-dietilciclopentadienil) difenil o dicloruro de titanio; bis(pentametil ciclopentadienil) difenil o dicloruro de titanio; dimetil sililciclopentadienil difenil o dicloruro de titanio; metil fosfina diciclopentadienil difenil o dicloruro de titanio; metilendiciclopentadienil difenil o dicloruro de titanio; isopropil(ciclopentadienil) (fluorenil)dicloruro de circonio; isopropil(ciclopentadienil) (octahidrofluorenil)dicloruro de circonio; diisopropilmetilen(ciclopentadienil) (fluorenil)dicloruro de circonio; diisobutilmetilen(ciclopentadienil) (fluorenil)dicloruro de circonio; ditercbutilmetilen(ciclopentadienil) (fluorenil)dicloruro de circonio; ciclohexiliden(ciclopentadienil) (fluorenil)dicloruro de circonio; diisopropilmetilen(2,5-dimetilciclopentadienil) (fluorenil)dicloruro de circonio; isopropil(ciclopentadienil) (fluorenil)dicloruro de hafnio; difenilmetilen(ciclopentadienil) (fluorenil)dicloruro de hafnio; diisopropilmetilen(ciclopentadienil) (fluorenil)dicloruro de hafnio; diisobutilmetilen(ciclopentadienil) (fluorenil)dicloruro de hafnio; ditercbutilmetilen(ciclopentadienil) (fluorenil)dicloruro de hafnio; ciclohexiliden(ciclopentadienil) (fluorenil)dicloruro de hafnio; diisopropilmetilen(2,5-dimetilciclopentadienil) (fluorenil)dicloruro de hafnio; isopropil(ciclopentadienil) (fluorenil)dicloruro de titanio; difenilmetilen(ciclopentadienil) (fluorenil)dicloruro de titanio; diisopropilmetilen(ciclopentadienil) (fluorenil)dicloruro de titanio; diisobutilmetilen(ciclopentadienil) (fluorenil)dicloruro de titanio; ditercbutilmetilen(ciclopentadienil) (fluorenil)dicloruro de titanio; ciclohexiliden(ciclopentadienil) (fluorenil)dicloruro de titanio; diisopropilmetilen(2,5-dimetil-ciclopentadienil-fluorenil)dicloruro de titanio; etilen-bis(1-indenil)dicloruro de circonio (W) racémico; etilen-bis(4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil)dicloruro de circonio (IV) racémico; dimetilsilil-bis(1-indenil) dicloruro de circonio (IV) racémico; dimetilsilil-bis(4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil)dicloruro de circonio (IV) racémico; 1,1,2,2-tetrametilsilanilen-bis(1-indenil)dicloruro de circonio (IV) racémico; 1,1,2,2-tetrametilsilanilen-bis(4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil)dicloruro de circonio (IV) racémico; etiliden(1-indenil tetrametilciclopentadienil)dicloruro de circonio (IV); dimetilsilil-bis(2-metil-4-t-butil-1-ciclopentadienil)dicloruro de circonio (IV) racémico; etilen-bis(1-indenil)dicloruro de hafnio (IV) racémico; etilen-bis(4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil)dicloruro de hafnio (IV) racémico; dimetilsilil-bis(1-indenil)dicloruro de hafnio (IV) racémico; dimetilsilil-bis(4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil)dicloruro de hafnio (IV) racémico; 1,1,2,2-tetrametilsilanilen-bis(1-indenil)dicloruro de hafnio (IV) racémico; 1,1,2,2-tetrametilsilanilen-bis(4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil)dicloruro de hafnio (IV) racémico; etiliden(1-indenil-2,3,4,5-tetrametil-1-ciclopentadienil)dicloruro de hafnio (IV); etilen-bis(1-indenil)dicloruro de titanio (IV) racémico; etilen-bis(4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil)dicloruro de titanio (IV) racémico; dimetilsilil-bis(1-indenil)dicloruro de titanio (IV) racémico; dimetilsilil-bis(4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil)dicloruro de titanio (IV) racémico; 1,1,2,2-tetrametilsilanilen-bis(1-indenil)dicloruro de titanio (IV) racémico; 1,1,2,2-tetrametilsilanilen-bis(4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil)dicloruro de titanio (IV) racémico; y etiliden(1-indenil-2,3,4,5-tetrametil-1-ciclopentadienil) dicloruro de titanio (IV) racémico.

Otros compuestos catalizadores de metaloceno que pueden usarse en realizaciones son difenilmetilen-(ciclopentadienil) (fluorenil)dicloruro de circonio; dimetilsilil-bis(2-metil-1-indenil)dicloruro de circonio (IV) racémico; dimetilsilil-bis(2-metil-4-(1-naftil-1-indenil)dicloruro de circonio (IV) racémico; y dimetilsilil-bis(2-metil-4-fenil-1-indenil)dicloruro de circonio (IV) racémico. Otros compuestos catalizadores de metaloceno incluyen: indenil-tris(dietilcarbamato) de circonio; indenil tris(pivalato) de circonio; indenil tris(p-toluato) de circonio; indenil tris(benzoato) de circonio; (1-metilindenil)tris(pivalato) de circonio; (2-metilindenil)-tris(dietilcarbamato) de circonio; (metilciclopentadienil)-tris(pivalato) de circonio; tris(pivalato) de ciclopentadienilo; y (pentametilciclopentadienil)tris(benzoato) de circonio.

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



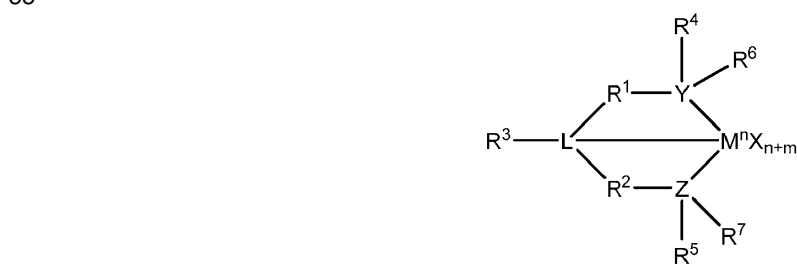
55 Aunque estos compuestos se muestran con grupos metilo y cloro unidos al metal central, se puede entender que estos grupos pueden ser diferentes sin cambiar el catalizador involucrado. Por ejemplo, cada uno de estos sustituyentes puede ser independientemente un grupo metilo (Me), un grupo cloro (Cl),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

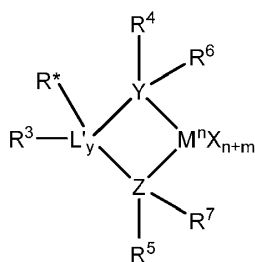
Compuestos catalíticos que contienen Metal y átomo del Grupo 15

60 El sistema catalítico puede incluir uno o más compuestos catalíticos que contienen metal del Grupo 15. El compuesto que contiene metal del Grupo 15 generalmente incluye un átomo de metal del Grupo 3 a 14, un átomo de metal del Grupo 3 a 7, o un átomo de metal del Grupo 4 a 6. En muchas realizaciones, el compuesto que contiene metal del Grupo 15 incluye un átomo de metal del Grupo 4 unido a al menos un grupo saliente y también unido a al menos dos átomos del Grupo 15, al menos uno de los cuales también está unido a un átomo del Grupo 15 o 16 a través de otro grupo.

65 En una o más realizaciones, al menos uno de los átomos del Grupo 15 también está unido a un átomo del Grupo 15 o 16 a través de otro grupo que puede ser un grupo hidrocarburo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, un grupo que contiene heteroátomo(s), silicio, germanio, estaño, plomo o fósforo, en donde el átomo del Grupo 15 o 16 también puede estar unido a nada o un hidrógeno, un grupo que contiene átomos del Grupo 14, un halógeno o un grupo que contiene heteroátomo(s), y en donde cada uno de los dos átomos del Grupo 15 también está unido a un grupo cíclico y puede estar opcionalmente unido a hidrógeno, un halógeno, un heteroátomo o un grupo hidrocarbilo, o un grupo que contiene heteroátomo(s).

70 Los compuestos metálicos que contienen un átomo del Grupo 15 pueden describirse más particularmente con las fórmulas (VI) o (VII).

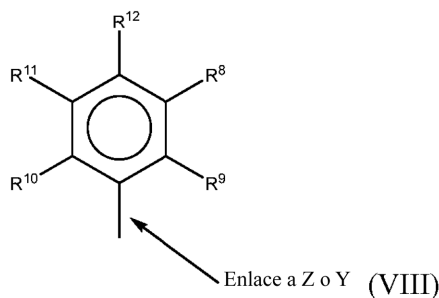




En las Fórmulas (VI) y (VII), M es un metal de transición del Grupo 3 a 12 o un metal del Grupo 13 o 14 del grupo principal, un metal del Grupo 4, 5 o 6. En muchas realizaciones, M es un metal del Grupo 4, tal como circonio, titanio o hafnio. Cada X es independientemente un grupo saliente, tal como un grupo saliente aniónico. El grupo saliente puede incluir un hidrógeno, un grupo hidrocarbilo, un heteroátomo, un halógeno o un alquilo; y es 0 o 1 (cuando y es 0, el grupo L' está ausente). El término "n" es el estado de oxidación de M. En diversas realizaciones, n es +3, +4 o +5. En muchas realizaciones, n es +4. El término "m" representa la carga formal del ligando YZL o YZL', y es 0, -1, -2 o -3 en diversas realizaciones. En muchas realizaciones, m es -2. L es un elemento del Grupo 15 o 16, tal como nitrógeno; L' es un elemento del Grupo 15 o 16 o un grupo que contiene un átomo del Grupo 14, tal como carbono, silicio o germanio. Y es un elemento del Grupo 15, tal como nitrógeno o fósforo. En muchas realizaciones, Y es nitrógeno. Z es un elemento del Grupo 15, tal como nitrógeno o fósforo. En muchas realizaciones, Z es nitrógeno. R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son, independientemente, un grupo hidrocarburo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, un grupo que contiene heteroátomo(s) que tiene hasta veinte átomos de carbono, silicio, germanio, estaño, plomo o fósforo. En muchas realizaciones, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son un grupo alquilo, arilo o aralquilo C<sub>2</sub> a C<sub>20</sub>, tal como un grupo alquilo C<sub>2</sub> a C<sub>20</sub> lineal, ramificado o cíclico, o un grupo hidrocarburo C<sub>2</sub> a C<sub>6</sub>. R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> también pueden estar interconectados entre sí. R<sup>3</sup> puede estar ausente o puede ser un grupo hidrocarburo, un hidrógeno, un halógeno, un grupo que contiene heteroátomo(s). En muchas realizaciones, R<sup>3</sup> está ausente o es un hidrógeno, o un grupo alquilo lineal, cíclico o ramificado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono. R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> son independientemente un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo arilo sustituido, un grupo alquilo cíclico, un grupo alquilo cíclico sustituido, un grupo aralquilo cíclico, un grupo aralquilo cíclico sustituido o un sistema de anillos múltiples, a menudo de hasta 20 átomos de carbono. En muchas realizaciones, R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> tienen entre 3 y 10 átomos de carbono, o son un grupo hidrocarburo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, un grupo arilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> o un grupo aralquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, o un grupo que contiene heteroátomo(s). R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> se pueden interconectar entre sí. R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> son independientemente, ausentes, hidrógeno, un grupo alquilo, halógeno, heteroátomo o un grupo hidrocarbilo, tal como un grupo alquilo lineal, cíclico o ramificado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono. En muchas realizaciones, R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> están ausentes. R<sup>7</sup> puede estar ausente, o puede ser un hidrógeno, un grupo que contiene un átomo del Grupo 14, un halógeno o un grupo que contiene heteroátomo(s).

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

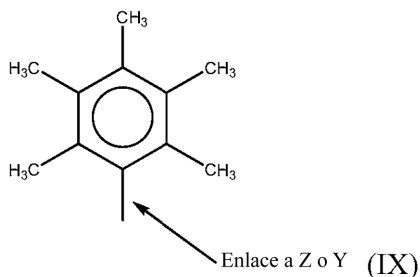
En una o más realizaciones, R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> son independientemente un grupo representado por la siguiente fórmula (VIII).



Cuando R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> son como la fórmula VII, R<sup>8</sup> a R<sup>12</sup> son cada uno independientemente hidrógeno, un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>40</sub>, un haluro, un heteroátomo, un grupo que contiene heteroátomo(s) que contiene hasta 40 átomos de carbono. En muchas realizaciones, R<sup>8</sup> a R<sup>12</sup> son un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> lineal o ramificado, tal como un grupo metilo, etilo, propilo o butilo. Cualquiera de los dos grupos R puede formar un grupo cíclico y/o un grupo heterocíclico. Los grupos

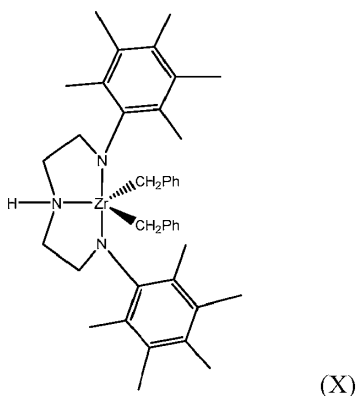
cíclicos pueden ser aromáticos. En una realización  $R^9$ ,  $R^{10}$  y  $R^{12}$  son independientemente un grupo metilo, etilo, propilo o butilo (incluyendo todos los isómeros). En otra realización,  $R^9$ ,  $R^{10}$  y  $R^{12}$  son grupos metilo y  $R^8$  y  $R^{11}$  son hidrógeno.

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



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

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



En la fórmula X, Ph representa fenilo. Los compuestos que contienen un metal del Grupo 15 representativos y su preparación pueden ser como se analiza y describe en las patentes US-5.318.935; 5.889.128; 6.333.389; 6.271.325; y 6.689.847; y en las publicaciones WO WO 99/01460; WO 98/46651; WO 2009/064404; WO 2009/064452; y WO 2009/064482; y EP 08 93 454; y EP 0 894 005.

#### Soporte

Como se usa en la presente descripción, el término “soporte” se refiere a cualquier material de soporte, incluido un material de soporte poroso, tal como talco, óxidos inorgánicos y cloruros inorgánicos. Los compuestos catalizadores usados en la alimentación del catalizador pueden estar soportados en los mismos soportes junto con el activador, o el activador puede usarse en forma no soportada, o puede depositarse en un soporte diferente del de los compuestos catalíticos de sitio único o cualquier combinación de los mismos. Esto puede lograrse mediante cualquier técnica comúnmente utilizada en la técnica. Existen diversos otros métodos en la técnica para soportar un compuesto catalítico de sitio único. Por ejemplo, el compuesto catalizador de sitio único puede contener un ligando unido al polímero como se describe en, por ejemplo, las patentes US-5.473.202 y US-5.700.755. Los compuestos catalizadores de sitio único pueden secarse mediante pulverización como se describe en, por ejemplo, la patente US-5.648.310. El soporte usado con el compuesto catalizador de sitio único puede estar funcionalizado, como se describe en el documento EP 0 802 203, o al menos un sustituyente o grupo saliente se selecciona como se describe en la patente US-5.688.880.

El soporte es un óxido inorgánico. El óxido inorgánico es sílice.

Además de un soporte comúnmente usado, ES 757, los soportes de sílice adecuados disponibles comercialmente pueden incluir, pero no se limitan a, ES70 y ES70W, comercializados por PQ Corporation, Davison 955 y Davison 2408, comercializados por la división Grace-Davison de Grace Chemical Co. En general, los soportes de catalizadores que comprenden geles de sílice con activadores, tales como metilaluminoxanos (MAO), se usan en los sistemas de rebordeado descritos, ya que estos soportes pueden funcionar mejor para soportar conjuntamente catalizadores transportados en solución. En una realización descrita en la presente descripción, el soporte es ES70.

Los soportes de catalizadores adecuados se analizan y describen en Hlatky, Chem. Rev. (2000), 100, 1347 1376 y Fink y col., Chem. Rev. (2000), 100, 1377 1390, patentes US-4.701.432; 4.808.561; 4.912.075; 4.925.821; 4.937.217; 5.008.228; 5.238.892; 5.240.894; 5.332.706; 5.346.925; 5.422.325; 5.466.649; 5.466.766; 5.468.702; 5.529.965; 5.554.704; 5.629.253; 5.639.835; 5.625.015; 5.643.847; 5.665.665; 5.698.487; 5.714.424; 5.723.400; 5.723.402; 5.731.261; 5.759.940; 5.767.032 y 5.770.664; y los documentos WO 95/32995; WO 95/14044; WO 96/06187; y WO 97/02297.

#### Activador

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

Por ejemplo, el activador puede incluir un ácido de Lewis o un activador iónico no coordinante o activador ionizante, o cualquier otro compuesto que incluya bases de Lewis, alquilos de aluminio y/o co-catalizadores de tipo convencional. Además del metilaluminoxano ("MAO") y metilaluminoxano modificado ("MMAO"), los activadores ilustrativos pueden  
20 incluir, pero no se limitan a, aluminoxano o aluminoxano modificado, y/o compuestos ionizantes, neutros o iónicos, tales como tri(n-butil)amonio tetrakis(pentafluorofenil)boro, un precursor metaloide de trisperfluorofenilboro, un precursor metaloide de trisperfluoronafilboro o cualquier combinación de los mismos.

Los aluminoxanos pueden describirse como compuestos de aluminio oligoméricos que tienen subunidades de -Al(R)-O, donde R es un grupo alquilo. Los ejemplos de aluminoxanos incluyen, pero no se limitan a, metilaluminoxano ("MAO"), metilaluminoxano modificado ("MMAO"), etilaluminoxano, isobutilaluminoxano, o una combinación de los  
25 mismos. Los aluminoxanos pueden producirse mediante la hidrólisis del respectivo compuesto de trialquilaluminio. El MMAO puede producirse mediante la hidrólisis de trimetilaluminio y un trialquilaluminio superior, tal como triisobutilaluminio. Los MMAO son generalmente más solubles en disolventes alifáticos y más estables durante el almacenamiento. Hay una variedad de métodos para preparar aluminoxano y aluminoxanos modificados, ejemplos no  
30 limitantes pueden ser los que se analizan y describen en las patentes US-4.665.208; 4.952.540; 5.091.352; 5.206.199; 5.204.419; 4.874.734; 4.924.018; 4.908.463; 4.968.827; 5.308.815; 5.329.032; 5.248.801; 5.235.081; 5.157.137; 5.103.031; 5.391.793; 5.391.529; 5.693.838; 5.731.253; 5.731.451; 5.744.656; 5.847.177; 5.854.166; 5.856.256; y 5.939.346; y los documentos EP 0 561 476; EP 0 279 586; EP 0 594-218; y EP 0 586 665; y las publicaciones internacionales WO WO 94/10180 y WO 99/15534.  
35

En una o más realizaciones, puede usarse un MAO visualmente transparente. Por ejemplo, un aluminoxano turbio o gelificado puede filtrarse para producir un aluminoxano transparente o el aluminoxano transparente puede decantarse de una solución de aluminoxano turbia. En otra realización, puede usarse un aluminoxano turbio y/o gelificado. Otro  
40 aluminoxano puede incluir un aluminoxano de metilo modificado ("MMAO") de tipo 3A (comercializado por Akzo Chemicals, Inc. con el nombre comercial Modified Methylaluminoxane type 3A, analizado y descrito en la patente US-5.041.584). Una fuente adecuada de MAO puede ser una solución que tenga de aproximadamente un 1 % en peso a aproximadamente un 50 % en peso de MAO, por ejemplo. Las soluciones de MAO comercialmente disponibles pueden incluir el 10 % en peso y el 30 % en peso de soluciones de MAO disponibles de la empresa Albemarle Corporation, de Baton Rouge, La.  
45

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

#### Aditivo de continuidad/agente de control estático

55 En los procesos de producción de polietileno en fase gaseosa, como se describe en la presente descripción, puede ser deseable usar adicionalmente uno o más agentes de control estático para ayudar a regular los niveles estáticos en el reactor. Como se usa en la presente descripción, un agente de control estático es una composición química que, cuando se introduce en un reactor de lecho fluidizado, puede influir o impulsar la carga estática (negativamente, positivamente, o a cero) en el lecho fluidizado. El agente de control estático específico usado puede depender de la  
60 naturaleza de la carga estática, y la elección del agente de control estático puede variar dependiendo del polímero que se produce y los compuestos catalíticos de sitio único que se usan. Por ejemplo, el uso de agentes de control estáticos se describe en la patente europea n.º 0229368 y en las patentes US-4.803.251; US-4.555.370; y US-5.283.278, y las referencias citadas en las mismas.

65 Se pueden emplear agentes de control tales como estearato de aluminio. El agente de control estático usado puede seleccionarse por su capacidad para recibir la carga estática en el lecho fluidizado sin afectar negativamente la

productividad. Otros agentes de control estático adecuados también pueden incluir diestearato de aluminio, aminas etoxiladas y composiciones antiestáticas tales como las proporcionadas por la empresa Innospec Inc. con el nombre comercial OCTASTAT. Por ejemplo, OCTASTAT 2000 es una mezcla de un copolímero de polisulfona, una poliamina polimérica y ácido sulfónico soluble en aceite.

5 Cualquiera de los agentes de control mencionados anteriormente, así como los descritos en, por ejemplo, el documento WO 01/44322, enumerados bajo el título de sal metálica de carboxilato e incluyendo los productos químicos y composiciones enumerados como agentes antiestáticos pueden emplearse solos o en combinación como un agente de control. Por ejemplo, la sal metálica de carboxilato puede combinarse con un agente de control que contiene amina (por ejemplo, una sal metálica de carboxilato con cualquier miembro de la familia que pertenece a la familia de productos KEMAMINE® (comercializado por Crompton Corporation) o ATMER® (comercializado por ICI Americas Inc.).

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



en la que n puede ser de aproximadamente 10 a aproximadamente 10.000. Las polietileniminas pueden ser lineales, ramificadas o hiperramificadas (por ejemplo, formando estructuras poliméricas dendríticas o arborecentes). Pueden ser un homopolímero o copolímero de etilenimina o mezclas de los mismos (denominados polietileniminas más adelante en la presente descripción). Aunque polímeros lineales representados por la fórmula química  $-\text{[CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH]}-$  puede usarse como polietilenimina, también pueden usarse materiales que tienen ramificaciones primarias, secundarias y terciarias.

25 La polietilenimina comercial puede ser un compuesto que tiene ramificaciones del polímero de etilenimina. Las polietileniminas adecuadas están disponibles comercialmente de la empresa BASF Corporation bajo el nombre comercial Lupasol. Estos compuestos pueden prepararse como una amplia gama de pesos moleculares y actividades de productos. Los ejemplos de polietileniminas comerciales vendidas por la empresa BASF adecuadas para su uso en la presente invención incluyen, pero no se limitan a, Lupasol FG y Lupasol WF. Otro aditivo de continuidad útil puede incluir una mezcla de diestearato de aluminio y un compuesto de tipo amina etoxilado, por ejemplo, IRGASTAT AS-990, disponible de Huntsman (anteriormente Ciba Specialty Chemicals). La mezcla de diestearato de aluminio y compuesto de tipo amina etoxilado puede suspenderse en aceite mineral por ejemplo, Hydrobrite 380. Por ejemplo, la mezcla de diestearato de aluminio y un compuesto de tipo amina etoxilado se puede suspender en aceite mineral para tener una concentración total de suspensión que varía de aproximadamente el 5 % en peso a aproximadamente el 50 % en peso o de aproximadamente el 10 % en peso a aproximadamente el 40 % en peso, o de aproximadamente el 15 % en peso a aproximadamente el 30 % en peso. Otros agentes de control estático y aditivos útiles se describen en la publicación de solicitud de patente de Estados Unidos n.º 2008/0045663.

40 Los aditivos de continuidad o los agentes de control estático pueden añadirse al reactor en una cantidad que varía entre 0,05 y 200 ppm, basado en la tasa de alimentación del etileno o en la tasa de producción del polímero. En algunas realizaciones, el aditivo de continuidad puede añadirse en una cantidad que varía de 2 a 100 ppm, o en una cantidad que varía de 4 a 50 ppm.

#### 45 Procedimientos de polimerización

El sistema de catalizadores descrito en la presente descripción puede usarse para polimerizar una o más olefinas para proporcionar uno o más productos poliméricos a partir de las mismas. Los polímeros de poliolefina se producen en un proceso de polimerización en fase gaseosa que utiliza un reactor de lecho fluidizado.

50 Un reactor de lecho fluidizado puede incluir una zona de reacción y una zona de reducción de la velocidad. La zona de reacción puede incluir un lecho que incluye partículas de polímero en crecimiento, partículas de polímero formadas y una pequeña cantidad de partículas de catalizador fluidizadas por el flujo continuo del monómero gaseoso y el diluyente para eliminar el calor de polimerización a través de la zona de reacción. El catalizador puede alimentarse a la zona de reacción usando un alimentador de catalizador seco o un alimentador de catalizador en suspensión.

55 Opcionalmente, algunos de los gases recirculados pueden enfriarse y comprimirse para conformar líquidos que aumentan la capacidad de eliminación de calor de la corriente de gas circulante cuando se readmiten en la zona de reacción. Se puede determinar fácilmente una tasa adecuada de flujo de gas mediante experimentación. La presencia de monómero gaseoso a la corriente de gas circulante puede ser a una tasa igual a la tasa a la que el producto de polímero particulado y el monómero asociado con el mismo se retira del reactor y la composición del gas que pasa a través del reactor se puede ajustar para mantener una composición gaseosa esencialmente en estado estacionario dentro de la zona de reacción. El gas que sale de la zona de reacción puede hacerse pasar a la zona de reducción de velocidad donde las partículas arrastradas se eliminan, por ejemplo, ralentizándose y cayendo a la zona de reacción. Si se desea, las partículas arrastradas más finas y el polvo se pueden eliminar en un sistema de separación, tal como un ciclón y/o filtro de partículas finas. El gas puede hacerse pasar a través de un intercambiador de calor donde puede eliminarse al menos una parte del calor de la polimerización. El gas puede a continuación comprimirse en un compresor

y devolverse a la zona de reacción. Detalles adicionales del reactor y medios para operar el reactor se describen, por ejemplo, en las patentes US-3.709.853; 4.003.712; 4.011.382; 4.302.566; 4.543.399; 4.882.400; 5.352.749; y 5.541.270; el documento EP 0802202; y la patente belga n.º 839.380.

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

La temperatura del reactor en el proceso de lecho fluido puede ser mayor de aproximadamente 30 °C, aproximadamente 40 °C, aproximadamente 50 °C, aproximadamente 90 °C, aproximadamente 100 °C o aproximadamente 110 °C. En general, para mantener la capacidad del reactor, la temperatura del reactor se opera a la temperatura más alta factible teniendo en cuenta la temperatura de sinterización del producto polimérico dentro del reactor. Por lo tanto, el límite superior de temperatura en una realización es la temperatura de fusión del copolímero de polietileno producido en el reactor. Sin embargo, temperaturas más altas pueden dar como resultado tanto MWD más estrechas como distribuciones de composición más estrechas, como se refleja en una relación de flujo de fusión inferior (MFR). Aunque esto puede mejorarse disminuyendo la temperatura de reacción, se reducirá la producción total del reactor. Se puede encontrar información adicional que detalla el control de la distribución de la composición para un sistema catalizador a modo de ejemplo en la patente US-8.084.560.

El reactor de fase gaseosa puede ser capaz de producir de aproximadamente 10 kg de polímero por hora (25 lb/h) a aproximadamente 90.900 kg/h (200.000 libras/h), o mayor, y mayor que aproximadamente 455 kg/h (1000 lb/h), mayor que aproximadamente 4540 kg/h (10.000 lb/h), mayor que aproximadamente 11.300 kg/h (25.000 lb/h), mayor que aproximadamente 15.900 kg/h (35.000 lb/h), y mayor que aproximadamente 22.700 kg/h (50.000 libras/hora) y de aproximadamente 29.000 kg/h (100.000 lb/h) a aproximadamente 45.500 kg/h (100.000 lb/h).

El gas hidrógeno puede usarse en la polimerización de olefinas para controlar las propiedades finales de la poliolefina, tal como se describe en el “Polypropylene Handbook”, en las páginas 76-78 (Hanser Publishers, 1996). Usando ciertos sistemas catalíticos, las concentraciones crecientes (presiones parciales) de hidrógeno pueden aumentar el índice de flujo (FI) del copolímero de polietileno generado. Por lo tanto, el índice de flujo puede verse influenciado por la concentración de hidrógeno. La cantidad de hidrógeno en la polimerización puede expresarse como una razón molar en relación con el monómero polimerizable total, por ejemplo, etileno, o una mezcla de etileno y hexeno o propileno.

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

La relación de flujo en fundido, el índice de fusión, la cantidad relativa de polímero producido por el catalizador y otras propiedades del polímero producido se pueden cambiar modificando los parámetros del proceso. Pueden ajustarse cualesquiera parámetros del proceso, incluyendo la manipulación de concentraciones de hidrógeno o comonómero en el sistema de polimerización. Las concentraciones de reactivos en el reactor pueden ajustarse a la tasa de alimentación de estos reactivos al reactor, cambiando la cantidad de líquido o gas que se extrae o purga del procedimiento, cambiando la cantidad y/o composición de un líquido recuperado y/o un gas recuperado devuelto al proceso de

polimerización, en donde el líquido recuperado o el gas recuperado pueden recuperarse del polímero descargado del proceso de polimerización. Otros parámetros del proceso que pueden ajustarse incluyen cambiar la temperatura de polimerización, cambiar la presión parcial de etileno en el proceso de polimerización, cambiar la relación de etileno a comonomero en el proceso de polimerización, cambiar la relación de activador a metal de transición en la secuencia de activación.

En una realización, una propiedad de producto polimérico se mide fuera de línea y/o en línea y en respuesta se altera la relación del hidrógeno o del comonomero respecto del monómero. La propiedad del producto medida puede incluir el índice de flujo del producto polimérico, el índice de fusión, la densidad, la MWD, el contenido de comonomeros, la distribución de la composición y combinaciones de los mismos. En otra realización, cuando la relación del hidrógeno o el comonomero respecto del monómero se altera, la tasa de introducción de la composición de catalizador al reactor, u otros parámetros del proceso, se altera para mantener una tasa de producción deseada.

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

La densidad puede determinarse según la norma ASTM D-792. La densidad se expresa como gramos por centímetro cúbico ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) a menos que se indique lo contrario. El polietileno puede tener una densidad que varía entre un mínimo de aproximadamente  $0,89 \text{ g}/\text{cm}^3$ , aproximadamente  $0,90 \text{ g}/\text{cm}^3$ , o aproximadamente  $0,91 \text{ g}/\text{cm}^3$  y un máximo de aproximadamente  $0,95 \text{ g}/\text{cm}^3$ , aproximadamente  $0,96 \text{ g}/\text{cm}^3$  o aproximadamente  $0,97 \text{ g}/\text{cm}^3$ .

La densidad aparente sedimentada (SBD) es el peso del material por unidad de volumen, generalmente expresado en libras por pie cúbico. La SBD se calcula vertiendo una cantidad adecuada de resina en un cilindro de 400 centímetros cúbicos hasta que rebose. El exceso de resina en la parte superior del cilindro se retira inmediatamente mediante enrasado. Se pesa todo el cilindro y se calcula el peso de la resina en gramos. El peso de la resina se divide por el volumen del cilindro y el resultado SBD se convierte en libras de resina por pie cúbico.

La densidad de masa fluidizada (FBD) se define como el peso de sólidos por unidad de volumen en un lecho fluidizado a una velocidad de gas superficial dada. El valor de FBD se obtiene normalmente determinando el peso total de la resina dividido por el volumen del lecho ocupado por la resina a la velocidad superficial de gas dada. Esto puede realizarse usando la fórmula de la Ec. 1:

$$FBD = (\Delta P * S) / (S1 * H) \quad \text{Ec. 1}$$

En la ecuación 1,  $\Delta P$  representa la caída de presión entre la toma inferior e intermedia de la corriente ( $\text{lb}/\text{pulgada}^2$ ), S representa el área de la sección transversal del reactor ( $\text{pulgada}^2$ ), S1 representa el área de la sección transversal del reactor ( $\text{pie}^2$ ) y H representa la distancia entre la toma inferior e intermedia de la corriente (pie), el valor FBD calculado por esta ecuación se corrige a un valor real basado en la presión del reactor, la temperatura y la densidad del gas.

El polietileno puede tener una densidad aparente sedimentada (SBD) de aproximadamente  $0,25 \text{ g}/\text{cm}^3$  a aproximadamente  $0,5 \text{ g}/\text{cm}^3$ . Por ejemplo, la densidad aparente sedimentada del polietileno puede variar desde un mínimo de aproximadamente  $0,30 \text{ g}/\text{cm}^3$ , aproximadamente  $0,32 \text{ g}/\text{cm}^3$  o aproximadamente  $0,33 \text{ g}/\text{cm}^3$  hasta un máximo de aproximadamente  $0,40 \text{ g}/\text{cm}^3$ , aproximadamente  $0,44 \text{ g}/\text{cm}^3$  o aproximadamente  $0,48 \text{ g}/\text{cm}^3$ . El polietileno puede tener una densidad aparente fluidizada (FBD) de aproximadamente  $0,25 \text{ g}/\text{cm}^3$  a aproximadamente  $0,5 \text{ g}/\text{cm}^3$ . Por ejemplo, la densidad aparente fluidizada puede variar desde un mínimo de aproximadamente  $0,25 \text{ g}/\text{cm}^3$ , aproximadamente  $0,27 \text{ g}/\text{cm}^3$  o aproximadamente  $0,29 \text{ g}/\text{cm}^3$  hasta un máximo de aproximadamente  $0,34 \text{ g}/\text{cm}^3$ , aproximadamente  $0,36 \text{ g}/\text{cm}^3$  o aproximadamente  $0,38 \text{ g}/\text{cm}^3$ .

El polietileno puede tener una relación promedio de densidad aparente fluidizada a densidad aparente sedimentada (FBD/SBD) de al menos aproximadamente 0,570, al menos aproximadamente 0,571, al menos aproximadamente 0,572, al menos aproximadamente 0,573 o al menos aproximadamente 0,574. Por ejemplo, FBD/SBD puede variar desde un mínimo de aproximadamente 0,570, 0,571, 0,572, 0,573 o 0,574 hasta un máximo de aproximadamente 0,577, 0,578, 0,579, 0,580, 0,581 o 0,582.

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

revestimientos de estanques. Los ejemplos de artículos moldeados incluyen construcciones de capa única y múltiples capas en forma de botellas, tanques, artículos huecos grandes, recipientes de alimentos rígidos y juguetes, y similares.

### Ejemplos

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

10 Se realizó una campaña en planta piloto para evaluar soportes de sílice alternativos para catalizadores. La campaña usó un catalizador basado en hafnio, bis(propilciclopentadienil)dimetil hafnio (HfP), y se realizó para determinar si es factible un soporte que produce un tamaño de partículas poliméricas más grande. HfP está soportado junto con un activador, MAO, sobre partículas de sílice. En algunas realizaciones descritas en la presente descripción, se usan tamaños de partículas más grandes para aumentar la relación entre la densidad aparente fluidizada y la densidad aparente sedimentada para una ventana operativa más amplia, asegurando una mejor calidad de fluidización en el reactor de lecho fluido, y reduciendo la formación de burbujas.

15 Actualmente, se usa una calidad comercial de sílice, ES757, como soporte de sílice del catalizador de HfP comercial. ES757 está comercializado por PQ Corporation de Malvern, PA. El polímero hecho con catalizador de sílice ES757 tiene un tamaño de partículas promedio (APS) de aproximadamente 584,2  $\mu\text{m}$  (0,023 pulgadas)

20 Sin embargo, el trabajo previo indicó que los soportes catalizadores más grandes producen una menor productividad del catalizador.

25 El estudio evaluó los catalizadores soportados en cada uno de los cuatro soportes de sílice diferentes, incluyendo la sílice estándar ES757. Todos los soportes están disponibles comercialmente. Los diferentes soportes de sílice probados fueron ES70, comercializado por PQ Corporation, y Davison 955 y Davison 2408, comercializados por W.R. Grace & Co. Cada uno de estos diferentes soportes de sílice se deshidrató a escala piloto y los catalizadores se prepararon a escala piloto. En el estudio se incluyeron tres variaciones de catalizador en el estándar ES757. El catalizador de referencia n.º 2652M fue un catalizador preparado comercialmente sobre sílice ES757 deshidratada comercialmente. Los catalizadores A y B fueron catalizadores preparados a escala piloto en sílice ES757 deshidratada comercialmente. El catalizador H fue un catalizador preparado a escala piloto en sílice ES757 deshidratada a escala piloto. Se produjeron dos calidades de resina diferentes para la evaluación usando cada catalizador soportado. Una primera calidad, 1270, tenía una densidad de 0,912 y un MI de 0,7 y una segunda calidad, 1810, tenía una densidad de 0,918 y un MI de 1,0. Los resultados de la campaña indicaron que el catalizador soportado sobre sílice ES70 produjo los mejores resultados, aumentando el APS del polímero en aproximadamente un 39 % a aproximadamente 812,8  $\mu\text{m}$  (0,032 pulgadas) sin efecto sobre la productividad del catalizador. Además, el polímero soportado sobre sílice ES70 proporcionó la relación más alta de densidad aparente fluidizada a densidad aparente sedimentada.

### Procedimientos experimentales

40 El procedimiento para conformar HfP usando sílice ES70 para la planta piloto discurre en el tanque de mezcla

45 Los materiales utilizados para conformar un catalizador de HfP en una sílice ES70 incluyeron aproximadamente bis(n-propilciclopentadienil)dimetil hafnio (HfP), sílice ES70 deshidratada a 875 °C y una solución al 10 % de metilaluminoxano (MAO) en tolueno. La relación molar Al:Hf fue de aproximadamente 80:1 a 130:1. Los métodos para preparar dichas composiciones catalizadoras se describen, por ejemplo, en la patente US-6.242.545. El tanque de mezcla usado para el procedimiento de soporte se limpió, se secó y se probó la presión antes de la operación. El tanque de mezcla se agita con un impulsor de cinta helicoidal doble.

50 El MAO se introdujo en el tanque de mezcla limpia a aproximadamente la temperatura ambiente, por ejemplo, aproximadamente 27 °C a 30 °C. El reactor se agitó a una velocidad baja. El HfP se disolvió en 100 ml de tolueno y se transfirió al tanque de mezcla. El frasco se enjuagó con 50 a 100 ml de tolueno seco y el enjuague se transfirió al tanque de mezcla. La velocidad de agitación se aumentó a 130 rpm y el tanque de mezcla se agitó durante 30 minutos a temperatura ambiente, aproximadamente 27 °C-30 °C. A continuación, la sílice se introdujo en el tanque de mezcla. La suspensión resultante se mezcló durante otra hora a temperatura ambiente. A continuación se inició un procedimiento de secado. El secado se realizó aumentando la temperatura del baño a 75 °C y reduciendo gradualmente la presión hasta alcanzar un vacío total. En el momento en que no había líquido libre, la velocidad de agitación se redujo para evitar que la suspensión ascendiera por la pala del impulsor. Una vez que el material superó el punto de lodo, la velocidad de agitación se aumentó a 130 rpm.

60 Cuando empezó el arrastre sólido, el vacío se redujo a aproximadamente 69 cm (27 pulgadas) de Hg (0,1 atm) durante al menos 60 minutos para disminuir las salpicaduras y el arrastre. Cuando la temperatura del material aumentó a 62 °C, el vacío se incrementó a la totalidad en etapas lentas para minimizar las erupciones fuertes. Una vez que no hubo más erupciones, se inició un barrido de nitrógeno para continuar el secado. El material se secó hasta que la temperatura del material fue constante durante 2 horas, dando una concentración residual de tolueno inferior al 3 %.

65

## ES 2 949 819 T3

El catalizador se enfrió y se descargó en un recipiente limpio y se tomó una muestra de catalizador final. El rendimiento esperado para este lote es 1045 g y los rendimientos reales de cada catalizador se proporcionan en la tabla 2.

5 La muestra de catalizador se sometió a los siguientes análisis: Análisis por ICP para determinar el contenido de Al, Hf y Si; Análisis por CG para determinar residuos de tolueno; Malvern para tamaño de partículas; y productividad del catalizador. Los otros catalizadores enumerados en las Tablas 1 y 2 se generaron usando procedimientos muy similares, simplemente sustituyendo los diferentes soportes de sílice. Los resultados de las pruebas realizadas sobre las muestras de catalizador se indican en la Tabla 2.

10 Las reacciones de polimerización descritas en los siguientes ejemplos se realizaron a escala piloto continua en un reactor de lecho fluidizado en fase gaseosa de 0,35 metros de diámetro interno y 2,3 metros de altura del lecho. El lecho fluidizado estaba formado por gránulos de polímero. Las corrientes de alimentación gaseosa de etileno e hidrógeno junto con el comonomero líquido se introdujeron por debajo del lecho del reactor en la línea de gas de recirculación. Se usó hexeno como comonomero. Los caudales individuales de etileno, hidrógeno y comonomero se controlaron para mantener objetivos de composición fijos. La concentración de etileno se controló para mantener una presión parcial de etileno constante. El hidrógeno se controló para mantener constante la relación molar de hidrógeno a etileno. Las concentraciones de todos los gases se midieron mediante un cromatógrafo de gases en línea para asegurar una composición relativamente constante en la corriente de gas de reciclado.

15 20 El catalizador seco se inyectó directamente en el lecho fluidizado usando nitrógeno purificado como portador. Su velocidad se ajustó para mantener una tasa de producción constante. El catalizador de control usado en estos ejemplos fue el catalizador basado en HfP producido a escala comercial por Univation Technologies con el nombre comercial XCAT<sup>™</sup> VP-100. El lecho de reacción de partículas de polímero en crecimiento se mantuvo en un estado fluidizado mediante el flujo continuo de la alimentación de reposición y el gas de reciclado a través de la zona de reacción. Se usó una velocidad superficial del gas de 0,6-0,9 metros/s para conseguir esto. El reactor se hizo funcionar a una presión total de 2240 kPa. El reactor se hizo funcionar a una temperatura de reacción constante dependiendo del producto deseado.

25 30 El aditivo de continuidad, UT-CA-300, se introdujo en un recipiente de alimentación en suspensión agitado. UT-CA-300 es una mezcla de diestearato de aluminio y un compuesto de tipo amina etoxilada. La suspensión de aditivos se dosificó al reactor a una tasa para mantener la concentración deseada en el lecho basándose en la tasa de producción del polímero. Se usó un hidrocarburo inerte tal como isopentano como medio portador.

35 El lecho fluidizado se mantuvo a una altura constante retirando una porción del lecho a una velocidad igual a la velocidad de formación del producto en partículas. La tasa de formación del producto (la tasa de producción del polímero) estaba en el intervalo de 15-25 kg/hora. El producto se retiró de forma semicontinua mediante una serie de válvulas en una cámara de volumen fijo. Este producto se purgó para eliminar los hidrocarburos arrastrados y se trató con una pequeña corriente de nitrógeno humidificado para desactivar cualquier cantidad traza de catalizador residual.

### 40 Operaciones de resina completadas

La Tabla 1 tiene una lista de las 15 muestras de resina preparadas durante el ciclo. Sin incluir el catalizador de control, se prepararon tres lotes de catalizadores para ES757, dos lotes para Davison 955, dos lotes para PQ ES70 y un lote de Davison 2408. Todos estos lotes de catalizadores tienen la misma formulación de catalizador (basado en HfP) pero difieren solo en el tipo de soporte usado. La evaluación de estos lotes de catalizador se llevó a cabo a una presión parcial de etileno de 1,38 MPa (200 psia), un tiempo de permanencia de aproximadamente 2 horas, un nivel de isopentano del 2-3 por ciento en moles y un nivel de aditivo de continuidad de 30 ppmp en función de la tasa de alimentación de etileno.

50 Tabla 1: Resinas objetivo preparadas con catalizador HfP fabricadas con diferentes soportes.

Parte	Soporte de catalizador	Ref de cat. n.º	MI	Densidad	MFR
1E	Control comercial completo (ES757)	2652M	1	0,918	28
2A	ES757 deshidratado comercialmente	A	0,7	0,912	26
3	ES757 deshidratado comercialmente	B	1	0,918	28
3A			0,7	0,912	26
4	955 deshidratado en la planta piloto	C	1	0,918	28
5	955 deshidratado en la planta piloto	D	1	0,918	28
5A			0,7	0,912	26

ES 2 949 819 T3

Parte	Soporte de catalizador	Ref de cat. n.º	MI	Densidad	MFR
6	ES70 deshidratado en la planta piloto	E	1	0,918	28
6A			0,7	0,912	26
7	ES70 deshidratado en la planta piloto	F	1	0,918	28
7A			0,7	0,912	26
8	2408 deshidratado en la planta piloto	G	1	0,918	28
8A			0,7	0,912	26
9	ES757 deshidratado en la planta piloto	H	1	0,918	28
9A			0,7	0,912	26

Tabla 3A: Resultados de la planta piloto para los ciclos de catalizador con la calidad 1810

Parte	1E	3	6	7	5	4	8	9
	HfP comercial completo	HfP PP en ES757 comercial	HfP PP en ES70 PP	HfP PP en ES70 PP	HfP PP en 955 PP	HfP PP en 955 PP	HfP PP en 2408 PP	HfP PP en SC 757 PP
Catalizador	2652M	1810 (B)	1810 (E)	1810 (F)	1810 (D)	1810 (C)	1810 (G)	1810 (H)
Tiempo de permanencia	1,99	2,02	2,00	1,95	2,10	1,96	1,98	1,93
H2/C2	5,48	5,20	5,34	5,51	4,91	4,99	5,04	5,48
C6/C2	0,0131	0,0131	0,0150	0,0144	0,0124	0,0127	0,0124	0,0132
Temp Rx (°C)	78	76,6	75,5	75,0	72,5	72,5	73,1	74,5
MI (grados/min)	0,974	1,02	0,95	0,93	1,03	1,01	1,10	1,00
MFR	28,6	27,0	28,8	28,1	27,7	28,1	28,0	28,9
Densidad	0,9178	0,9176	0,9182	0,9175	0,9185	0,9179	0,9188	0,9185
APS (µm)((pulg.))	561,34 (0,0221)	591,82 (0,0233)	779,78 (0,0307)	855,98 (0,0337)	906,78 (0,0357)	858,52 (0,0338)	825,5 (0,0325)	665,48 (0,0262)
Malla 18	2	2,5	20,9	28,5	35,7	30,6	24,6	4,0
Malla 35	53,5	60,4	57,8	56,6	47,7	50,7	58,2	76,3
Malla 60	43,2	35,8	20,0	13,8	15,1	17,1	16,4	19,1
Productividad (Balance de Materia)	8370	8560	6012	8247	6476	4522	7951	9204
Productividad (ICP)	6729	7345	5425	7387	5267	3774	5852	7315
Temperatura normalizada para 28 MFR		76,0	76,1	75,1	72,3	72,5	73,1	75,1

PP = Planta piloto

Los resultados comparativos para las resinas que se realizaron se ilustran gráficamente en las Figuras 1-12, que muestran los resultados de productividad, respuesta de MFR, tamaño de partículas promedio, distribución del tamaño de partículas, respuesta de hexeno y respuesta de hidrógeno para cada uno de los catalizadores preparados.

La Figura 1 es un gráfico de barras que ilustra las productividades de los catalizadores en diferentes soportes de sílice esférica según se determina mediante el análisis de espectroscopia de emisión de plasma con acoplamiento inductivo (ICP) de la concentración de metal. El eje y 102 representa la productividad del catalizador en gramos de polímero producidos por gramos de catalizador. Los diversos catalizadores soportados en sílice PQ ES757 se indican con el número de referencia 104. Las productividades del catalizador soportado ES757 muestran buena repetibilidad entre los lotes probados. La productividad promedio para los lotes ES757 preparados en laboratorio fue de aproximadamente 7500 kg/kg.

## ES 2 949 819 T3

Las productividades de los catalizadores soportados en sílice Davison 2408 se indican con el número de referencia 106. Las productividades entre los dos lotes fueron consistentes con una productividad promedio de 5800 kg/kg. El catalizador soportado en Davison 2408 tuvo aproximadamente un 22 % menos de productividad que el estándar.

Las productividades de los catalizadores soportados en sílice Davison 955 se indican con el número de referencia 108. La variación en la productividad entre lotes fue del 30 %, pero no fue un problema, ya que la mejor productividad para un catalizador soportado en la 955 producida fue de 5400 kg/kg, que seguía siendo un 30 % menor que el estándar.

Las productividades de los catalizadores soportados en sílice PQ ES70 se indican con el número de referencia 110. La variación en la productividad entre lotes fue de aproximadamente el 30 %. Sin embargo, basándose en la mayor productividad producida por ES70, esto fue equivalente al estándar a 7600 kg/kg. Se preparó un lote adicional de ES70 confirmando la mayor productividad. Los resultados del nuevo lote probado en la segunda planta piloto confirmaron que la productividad más alta tenía una productividad correcta y que los catalizadores soportados en sílice ES70 proporcionaron productividades que eran sustancialmente equivalentes a las de los catalizadores soportados en el estándar ES757.

La Figura 2 es un gráfico de barras que muestra la respuesta de flujo en estado fundido (MFR) para cada uno de los catalizadores del material de calidad 1270. Los elementos enumerados de la misma manera son como se describe con respecto a la Figura 1. La temperatura utilizada para alcanzar el MFR mostrado se indica en un punto de datos separado dentro de cada barra. El MFR, representado en el eje y 202, se calcula como la relación entre el índice de fusión de alta carga (HLMI) y el índice de fusión (MI), usando los procedimientos descritos en la presente descripción. Los catalizadores soportados en ES70 son comparables al catalizador estándar, aunque puede haber ligeras diferencias que requieren una T algo más baja, por ejemplo, de aproximadamente 1 a aproximadamente 1,5 °C. Sin embargo, los catalizadores soportados 955 y 2408 tienen una respuesta MFR inferior que requiere una disminución de 2,5 a 4 °C en la temperatura del reactor para producir MFR equivalente.

La Figura 3 es un gráfico de barras que muestra la respuesta de flujo en estado fundido (MFR) para cada uno de los catalizadores del material de calidad 1810. Los elementos enumerados de manera similar son tal como se describen con respecto a las Figuras 1 y 2. La temperatura utilizada para alcanzar el MFR mostrado se indica en un punto de datos separado dentro de cada barra. Se observaron resultados para esta calidad similares a los del material de calidad 1270 descrito con respecto a la Figura 2.

Tabla 3A: Resultados de la planta piloto para los ciclos de catalizador con la calidad 1810

Parte	1E	3	6	7	5	4	8	9
	HfP comercial completo	HfP PP en	HfP PP en	HfP PP en	HfP PP en	HfP PP en	HfP PP en	HfP PP en
	Control	ES757 comercial	ES70 PP	ES70 PP	955 PP	955 PP	2408 PP	SC 757 PP
Catalizador	2652M	1810 (B)	1810 (E)	1810 (F)	1810 (D)	1810 (C)	1810 (G)	1810 (H)
Tiempo de permanencia	1,99	2,02	2,00	1,95	2,10	1,96	1,98	1,93
H2/C2	5,48	5,20	5,34	5,51	4,91	4,99	5,04	5,48
C6/C2	0,0131	0,0131	0,0150	0,0144	0,0124	0,0127	0,0124	0,0132
Temp Rx (°C)	78	76,6	75,5	75,0	72,5	72,5	73,1	74,5
MI (grados/min)	0,974	1,02	0,95	0,93	1,03	1,01	1,10	1,00
MFR	28,6	27,0	28,8	28,1	27,7	28,1	28,0	28,9
Densidad	0,9178	0,9176	0,9182	0,9175	0,9185	0,9179	0,9188	0,9185
APS (pulgadas)	0,0221	0,0233	0,0307	0,0337	0,0357	0,0338	0,0325	0,0262
Malla 18	2	2,5	20,9	28,5	35,7	30,6	24,6	4,0
Malla 35	53,5	60,4	57,8	56,6	47,7	50,7	58,2	76,3
Malla 60	43,2	35,8	20,0	13,8	15,1	17,1	16,4	19,1
Productividad (Balance de materia)	8370	8560	6012	8247	6476	4522	7951	9204

## ES 2 949 819 T3

Parte	1E	3	6	7	5	4	8	9	
	HfP comercial completo	HfP PP en	HfP PP en	HfP PP en	HfP PP en	HfP PP en	HfP PP en	HfP PP en	
5	Control	ES757 comercial	ES70 PP	ES70 PP	955 PP	955 PP	2408 PP	SC 757 PP	
	Productividad (ICP)	6729	7345	5425	7387	5267	3774	5852	7315
10	Temperatura normalizada para 28 MFR		76,0	76,1	75,1	72,3	72,5	73,1	75,1

PP = Planta piloto

15 Tabla 3B: Resultados de la planta piloto para los ciclos de catalizador con la calidad 1270

Parte	3A	6A	7A	2A	5A	8A	9A	
	HfP PP en	HfP PP en	HfP PP en	HfP PP en	HfP PP en	HfP PP en	HfP PP en	
20	ES757 comercial	ES70 PP	ES70 PP	ES757 comercial	955 PP	2408 PP	ES757 PP	
	Catalizador	1270 (B)	1270 (E)	1270 (F)	1270 (A)	1270 (D)	1270 (G)	1270 (H)
25	Tiempo de permanencia	2,03	2,00	1,97	1,95	2,02	1,98	1,92
	H2/C2	6,17	6,27	6,30	6,52	5,51	5,75	6,58
	C6/C2	0,0164	0,0165	0,0154	0,0161	0,0137	0,0135	0,0150
30	Temp Rx	77,4	77,6	77,5	77,4	75,2	75,0	76,2
	MI	0,65	0,71	0,75	0,73	0,69	0,74	0,68
	MFR	26,1	26,6	25,2	26,2	25,3	26,3	26,2
35	Densidad	0,9124	0,9119	0,9116	0,9117	0,9123	0,9118	0,9114
		607,06	782,32	858,52	624,84	914,4	848,36	635
	APS (µm)((pulg.))	(0,0239)	(0,0308)	(0,0338)	(0,0246)	(0,0360)	(0,0334)	(0,0250)
40	Malla 18	2,9	21,3	28,6	3,1	35,6	26,0	3,4
	Malla 35	63,1	58,0	57,2	67,2	48,5	59,8	69,3
	Malla 60	33,0	19,6	13,5	28,6	14,1	13,0	26,3
45	Productividad (MB)	7763	6012	8719	8625	6963	8195	9842
	Productividad (ICP)	7801	5030	7736	7524	5411	5896	7596
	Temperatura normalizada para 28 MFR	77,5	78,0	76,9	77,5	74,7	75,2	76,3

50 PP = Planta piloto

55 La Figura 4 es un gráfico de barras que muestra los resultados del tamaño de partículas promedio (APS) para los catalizadores sometidos a ensayo. El eje y 402 representa el tamaño de partícula en pulgadas. Los elementos enumerados de la misma manera son como se describe con respecto a la Figura 1. La temperatura utilizada para alcanzar el MFR mostrado se indica en un punto de datos separado dentro de cada barra. Todos los nuevos catalizadores soportados experimentales produjeron un incremento en el tamaño de partículas. ES70 tuvo un aumento de aproximadamente un 30 %, seguido de 2408 con un aumento del 40 % y 955 con un aumento del 50 % en APS. Los cambios en el tamaño de partículas se reflejan más significativamente en la cantidad de material que queda en tamices de malla 18 y de malla 60 después del tamizado del polímero producido, como se describe con respecto a las Figuras 5 y 6.

60 La Figura 5 es un gráfico de barras que muestra la cantidad de material que queda en un tamiz de malla 18 (aberturas de aproximadamente 1 mm). El eje y 502 representa la cantidad de material restante como porcentaje del material total. Los elementos enumerados de la misma manera son como se describe con respecto a la Figura 1.

65

5 La Figura 6 es un gráfico de barras que muestra la cantidad de material que queda en un tamiz de malla 60 (aberturas de aproximadamente 0,25 mm). Los elementos numerados de manera similar son tal como se describen con respecto a las Figuras 1 y 5. Para los soportes de catalizadores ES-70, Davison 955 y Davison 2408, el porcentaje en peso disminuyó en el tamiz de malla 60 en aproximadamente 40-50 % y aumentó en el tamiz de malla 18 aproximadamente 8-12 veces más que el catalizador soportado en el estándar PQ ES757. Las cantidades retenidas en una malla 10 (aberturas de aproximadamente 1,7 mm), una malla 35 (aberturas de aproximadamente 0,400 mm) y tamices finos (malla <120, <0,125 mm) no cambiaron relativamente.

10 La Figura 7 es un gráfico de barras de la respuesta del hexeno para la calidad 1270. El eje y 702 representa la densidad del polímero producido. Los elementos enumerados de la misma manera son como se describe con respecto a la Figura 1. La relación de hexeno a monómero, multiplicada por 100 para legibilidad, se muestra como el punto de cada barra. Los datos tienden a indicar que los catalizadores soportados en la sílice 955 y la sílice 2408 requieren una relación C6/C2 inferior para obtener la misma densidad que el estándar. El catalizador estándar, soportado en PQ ES757 y el catalizador soportado en ES70 son comparables.

15 La Figura 8 es un gráfico de barras de la respuesta del hexeno para la calidad 1810. Los elementos numerados de manera similar son tal como se describe con respecto a las Figuras 1 y 7. La relación de hexeno a monómero, multiplicada por 100 para legibilidad, se muestra como el punto de cada barra. Para los dos primeros ciclos estándar, los elementos 1E y 3 de la Tabla 3A, se determinó que el analizador tenía una desviación de aproximadamente el 15 %. Por consiguiente, la relación C6/C2 de esas dos resinas está más próxima a 0,0150 en lugar de la relación 0,0131. Las relaciones C6/C2 para los catalizadores soportados en ES70 y PQ ES757 son comparables. Además, los catalizadores soportados en la 955 y la 2408 requieren una relación C6/C2 inferior para obtener la misma densidad que el estándar, según se determina con respecto a la Figura 7.

25 La Figura 9 es un gráfico de barras de la respuesta del hidrógeno para la calidad 1270. El eje y 902 representa el índice de fusión (MI) de la resina producida. Los elementos enumerados de la misma manera son como se describe con respecto a la Figura 1. La relación de hidrógeno a monómero usada en cada ciclo se muestra como el punto dentro de la barra para ese ciclo.

30 La Figura 10 es un gráfico de barras de la respuesta del hidrógeno para la calidad 1810. Los elementos numerados de manera similar son tal como se describe con respecto a las Figuras 1 y 9. La relación de hidrógeno a monómero usada en cada ciclo se muestra como el punto dentro de la barra para ese ciclo. Los datos de ambas calidades confirman que la respuesta de hidrógeno, es decir, la respuesta del índice de fusión a la relación H2/C2 para los catalizadores soportados en sílice ES70 y sílice estándar 757, son equivalentes. Sin embargo, los catalizadores soportados en sílice 955 y sílice 2408 requieren menos hidrógeno para producir el mismo MI.

35 La Figura 11 es un gráfico de barras de la relación entre la densidad aparente fluidizada y la densidad aparente sedimentada para la calidad 1270. El eje y 1102 representa la relación. Los elementos enumerados de la misma manera son como se describe con respecto a la Figura 1.

40 La Figura 12 es un gráfico de barras de la relación entre la densidad aparente fluidizada y la densidad aparente sedimentada para la calidad 1810. Los elementos numerados de manera similar son tal como se describen con respecto a las Figuras 1 y 11. Según estos datos, los catalizadores soportados en sílice ES70 indicaron una relación de FBD/SBD mejorada para ambas calidades. La relación FBD/SBD está relacionada con el rendimiento de un reactor de lecho fluidizado, con una relación más alta que proporciona una mejor operabilidad.

Tabla 4: Relaciones de FBD/SBD para resinas fabricadas con catalizador realizado en diferentes soportes.

Descripción del catalizador	Mín	Intervalo	Máx	Promedio
HfP PP ES757 com. 1270 (A)	0,549	0,008	0,558	0,553
HfP PP ES757 com. 1810 (B)	0,568	0,004	0,572	0,570
HfP PP ES757 com. 1270 (B)	0,537	0,025	0,562	0,549
HfP PP 955 PP 1810 (C)	0,554	0,008	0,562	0,558
HfP PP 955 PP 1810 (D)	0,530	0,021	0,552	0,541
HfP PP 955 PP 1270 (D)	0,561	0,007	0,568	0,565
HfP PP ES70 PP 1810 (E)	0,572	0,009	0,581	0,577
HfP PP ES70 PP 1270 (E)	0,572	0,005	0,577	0,574
HfP PP ES70 PP 1810 (F)	0,571	0,010	0,580	0,575

## ES 2 949 819 T3

Descripción del catalizador	Mín	Intervalo	Máx	Promedio
HfP PP ES70 PP 1270 (F)	0,577	0,007	0,584	0,581
HfP PP 2408 PP 1810 (G)	0,545	0,005	0,550	0,547
HfP PP 2408 PP 1270 (G)	0,555	0,010	0,565	0,560
HfP PP ES757 PP 1810 (H)	0,538	0,007	0,545	0,541
HfP PP ES757 PP 1270 (H)	0,539	0,011	0,550	0,544
Nota: PP es una abreviatura de planta piloto y Com es una abreviatura para planta comercial				

5  
10  
15 Un análisis adicional de los datos obtenidos de los ciclos en planta piloto confirmó la diferencia en la relación FBD/SBD para los soportes alternativos. Los resultados se muestran en la Tabla 4 y se representan gráficamente en la Figura 13.

20 La Figura 13 es un gráfico de barras que ilustra un intervalo para la respuesta de la relación entre la densidad aparente fluidizada/sedimentada para polímeros fabricados usando catalizadores soportados en diferentes soportes de sílice esférica. Como puede verse en la Figura 13, la respuesta de FBD/SBD es significativamente más alta para el catalizador soportado en la sílice PQ ES70.

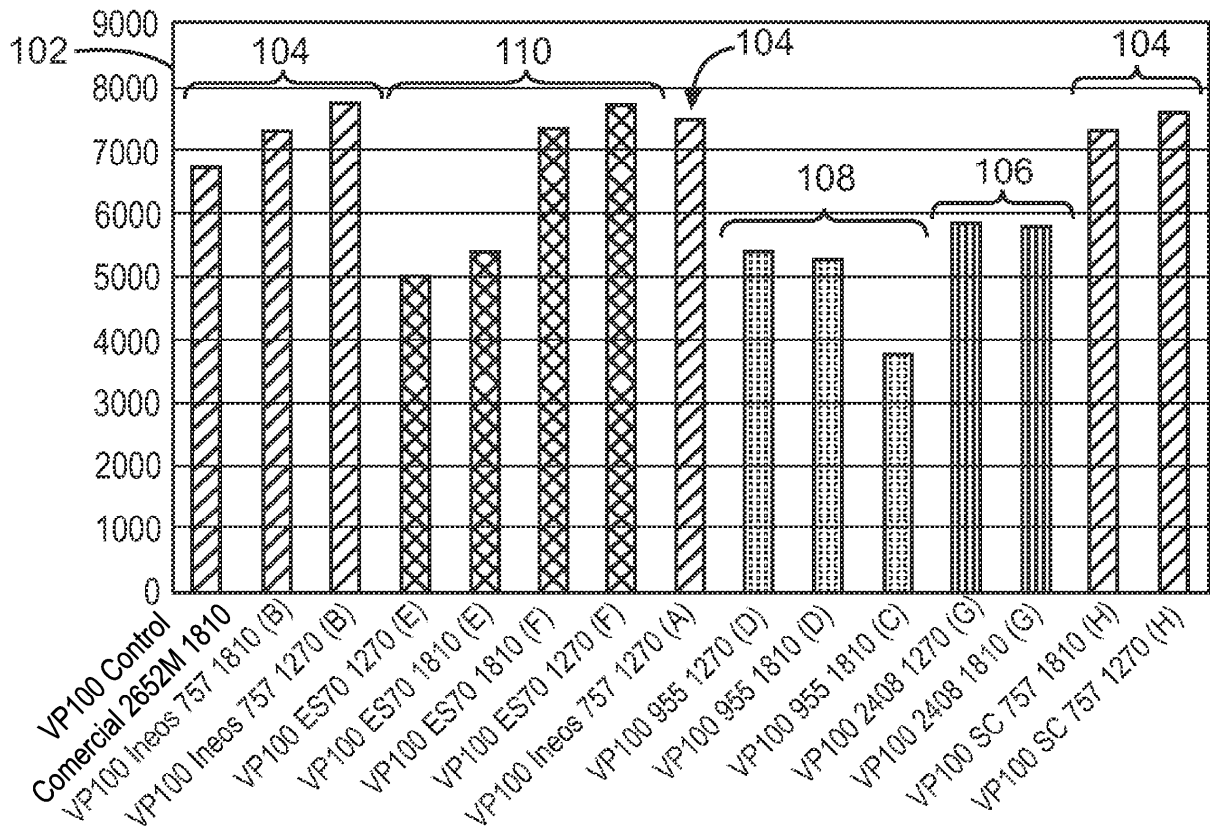
25 Como se muestra con los datos descritos anteriormente, en comparación con el catalizador soportado en sílice PQ ES757 estándar, el catalizador soportado en sílice PQ ES70 tuvo una productividad equivalente, una respuesta H2/C2 y C6/C2, un aumento del 30 % en APS y un aumento del 4 % en FBD/SBD. Además, el catalizador soportado en sílice ES70 formó polímero con MFR comparable a una temperatura del reactor similar para los catalizadores soportados en el ES757.

30 En comparación, el catalizador soportado en sílice Davison 2408 tuvo una productividad aproximadamente un 20 % menor que el catalizador soportado en sílice PQ ES757 estándar. Aunque el APS era aproximadamente un 40 % mayor, la respuesta MFR requirió una temperatura del reactor 2,5 °C a 4 °C más baja. Esta disminución de la temperatura puede afectar a las tasas generales de producción del reactor. Además, las respuestas C6/C2 y H2/C2 necesitaron relaciones un 10-15 % más bajas para lograr la misma densidad y MI objetivo.

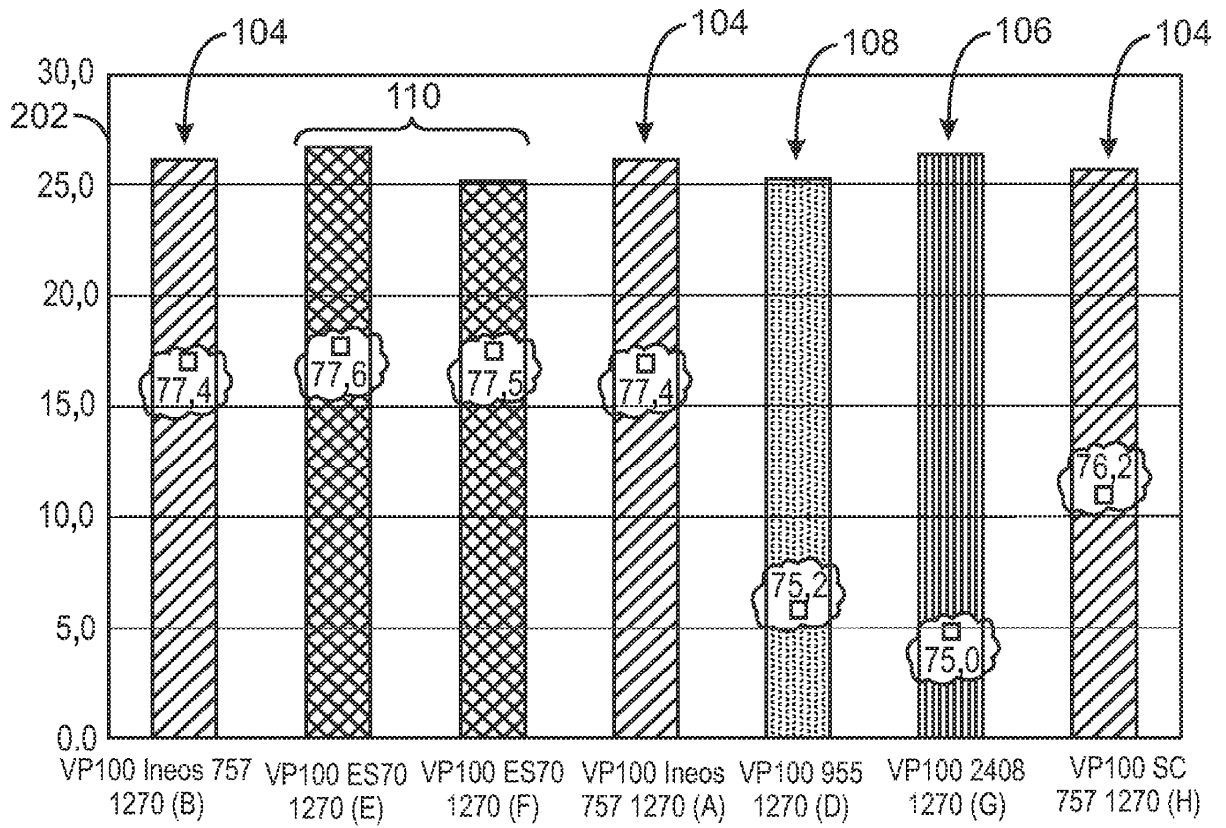
35 El catalizador soportado en sílice Davison 955 tuvo una productividad un 30-50 % menor que el catalizador soportado en sílice PQ ES757 estándar. La respuesta MFR tuvo los mismos problemas que la sílice Davison 2408, necesitando una temperatura del reactor 2,5 °C a 4 °C más baja para lograr la misma respuesta. El APS fue aproximadamente un 50 % mayor, a aproximadamente 0,0358 pulgadas. Además, en cuanto a la sílice Davison 2408, las respuestas C6/C2 y H2/C2 necesitaron relaciones un 10-15 % más bajas para lograr la misma densidad y MI objetivo.

## REIVINDICACIONES

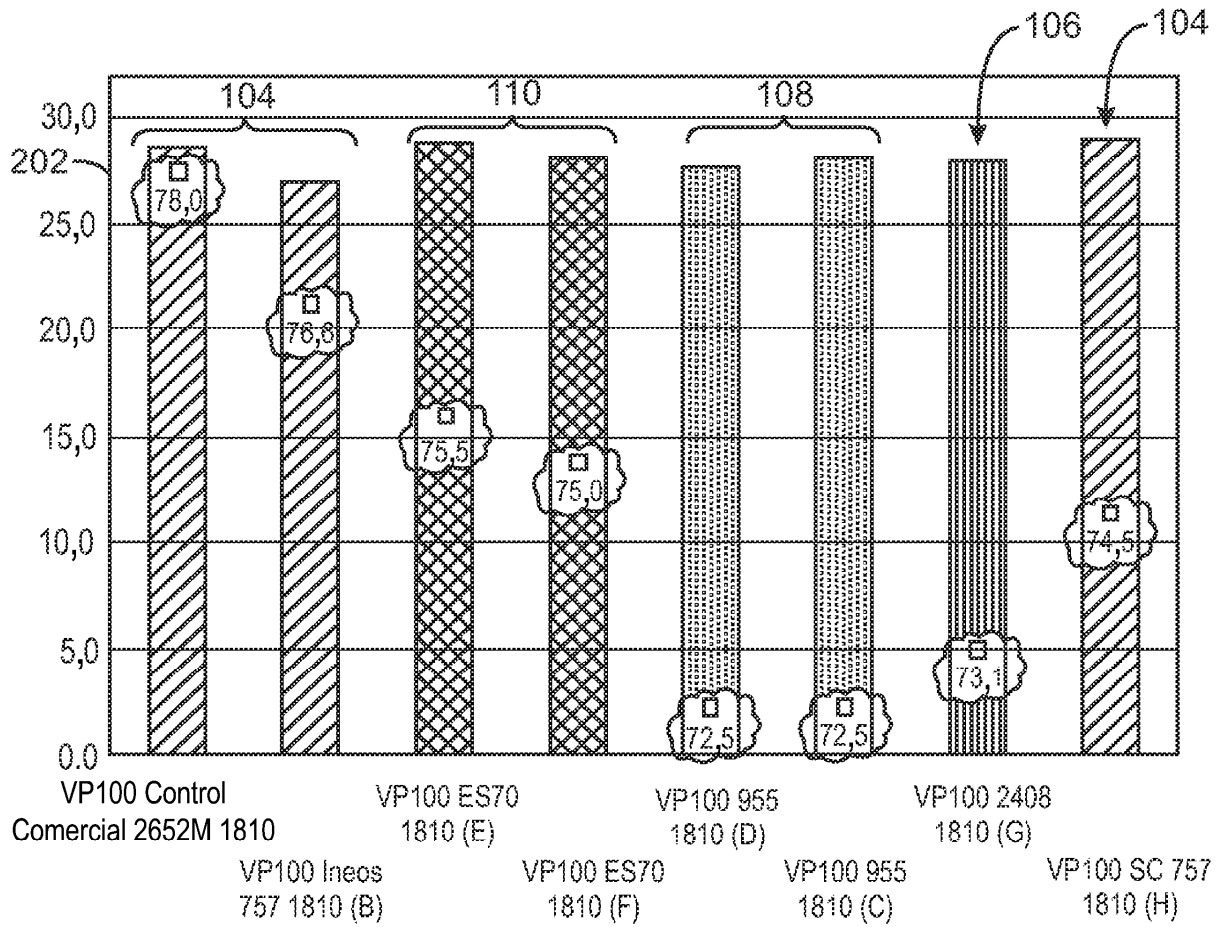
1. Un método para fabricar un catalizador de polimerización soportado, que comprende:
- 5 conformar un compuesto catalizador que comprende bis(n-propilciclopentadienil)hafnio(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, bis(n-propilciclopentadienil)hafnio F<sub>2</sub>, bis(n-propilciclopentadienil)hafnio Cl<sub>2</sub> o cualquier combinación de los mismos;
- mezclar el compuesto catalítico con un activador para conformar un complejo catalizador;
- combinar el complejo catalizador con un soporte para conformar un catalizador soportado en donde
- 10 el soporte es un óxido inorgánico y el óxido inorgánico es sílice; y
- secar el catalizador soportado para unir el complejo catalizador al soporte de sílice, en donde el catalizador de polimerización soportado tiene una distribución del tamaño de partículas en donde el
- 15 10 % de las partículas tienen un tamaño menor o igual a 20 micrómetros, el 50 % de las partículas tienen un tamaño menor o igual a 42 micrómetros, y el 90 % de las partículas tienen un tamaño menor o igual a 75,4 micrómetros, y en donde el catalizador soportado produce polímero de poliolefina en un reactor de lecho fluidizado en fase gaseosa, en donde el polímero de poliolefina tiene un tamaño de partícula promedio superior a 0,660 mm, tiene una productividad promedio superior a 7000 g de resina/g de catalizador y constituye una distribución de partículas de resina con tamaños en los que el 20 % de las partículas de resina tienen un tamaño mayor de 1 mm y tiene una relación promedio entre la densidad aparente fluidizada y la densidad aparente sedimentada (FBD/SBD) de al menos un 4 % superior a un promedio de FBD/SBD para las partículas de resina formadas a partir del compuesto catalizador soportado en otros soportes de sílice cuando las polimerizaciones producen una misma calidad de polímeros.
- 25 2. El método de la reivindicación 1, en donde en sustancialmente las mismas condiciones del reactor, el catalizador soportado forma un polímero en una respuesta de relación de flujo en fundido que está dentro de tres unidades de una respuesta de relación de flujo en fundido para un catalizador con un tamaño de partícula promedio de 25 µm.
- 30 3. El método de la reivindicación 1, en donde el activador es un activador de aluminóxano de metilo (MAO).
4. El método de la reivindicación 1, en donde las partículas de resina tienen una relación promedio entre la densidad aparente fluidizada y la densidad aparente sedimentada (FBD/SBD) de al menos 0,570.
- 35 5. El método de la reivindicación 1, en donde conformar el catalizador soportado comprende: mezclar bis(n-propilciclopentadienil)hafnio(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> con metilaluminóxano para conformar el complejo catalizador.
6. El método de la reivindicación 1, en donde la densidad de las partículas de resina se controla añadiendo un comonomero.
- 40 7. El método de la reivindicación 1, en donde las partículas de resina comprenden un polímero que tiene un MI de 0,7 dg/min, una densidad de aproximadamente 0,912 g/cm<sup>3</sup> y una MFR de 26 a una temperatura de al menos 77 °C.
- 45 8. El método de la reivindicación 1, en donde las partículas de resina comprenden un polímero que tiene un MI de 1 dg/min, una densidad de 0,918 g/cm<sup>3</sup> y una MFR de 28 a una temperatura del reactor de al menos 75 °C.
9. El método de la reivindicación 1, en donde el índice de fusión de las partículas de resina se controla añadiendo hidrógeno.
- 50 10. El método de la reivindicación 6, en donde la relación entre el comonomero y el etileno se ajusta para controlar al menos una de la distribución de la composición, la distribución de peso molecular y el índice de fusión (I<sub>2</sub>) de un polietileno.
- 55 11. El método de la reivindicación 9, en donde la relación entre el hidrógeno y el etileno se ajusta para controlar al menos una de la distribución de la composición, la distribución de peso molecular y el índice de fusión (I<sub>2</sub>) de un polietileno.
- 60 12. El método de la reivindicación 1, en donde el catalizador de polimerización soportado tiene una respuesta de flujo en fundido en un reactor a una temperatura de al menos 77 °C de 26, y una respuesta de flujo en fundido a una temperatura del reactor de al menos 75 °C de 28.



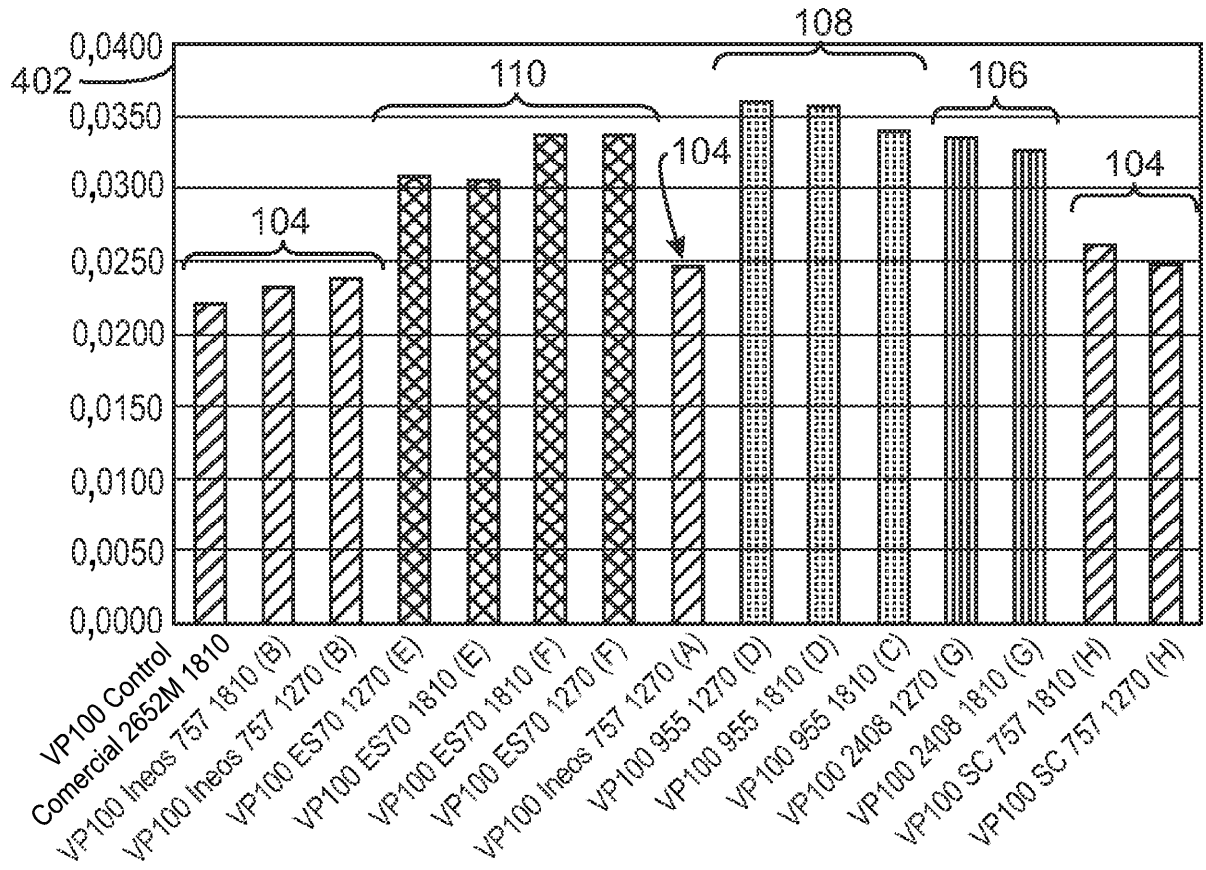
100  
**FIGURA 1**



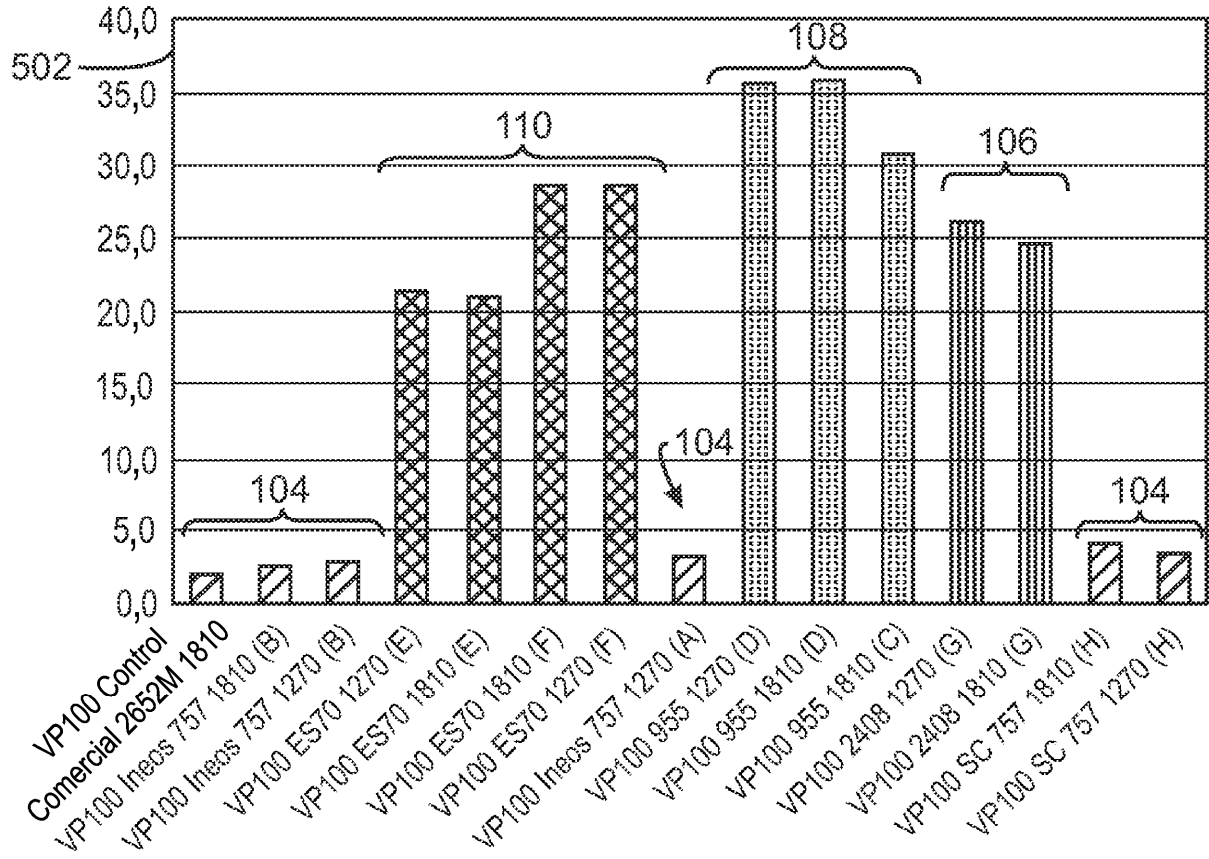
200  
**FIGURA 2**



300  
FIGURA 3

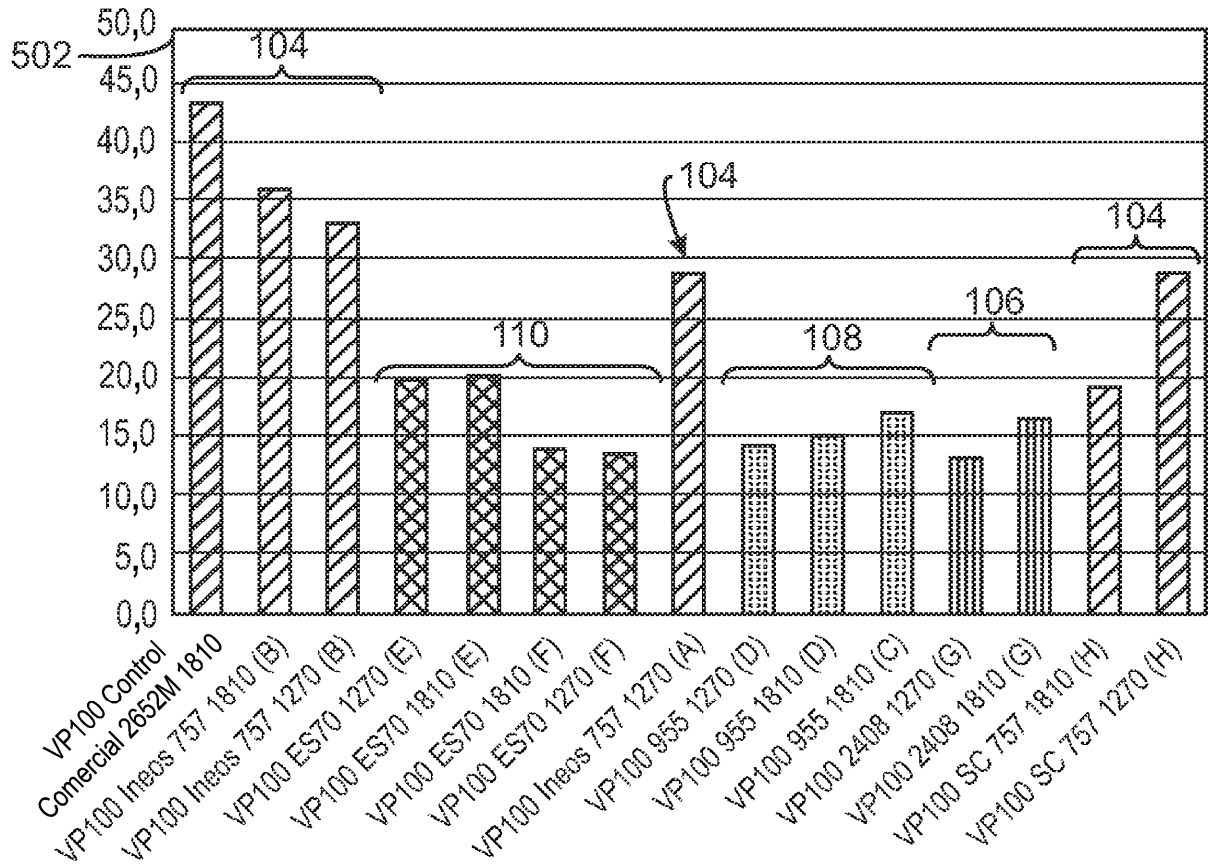


400  
**FIGURA 4**

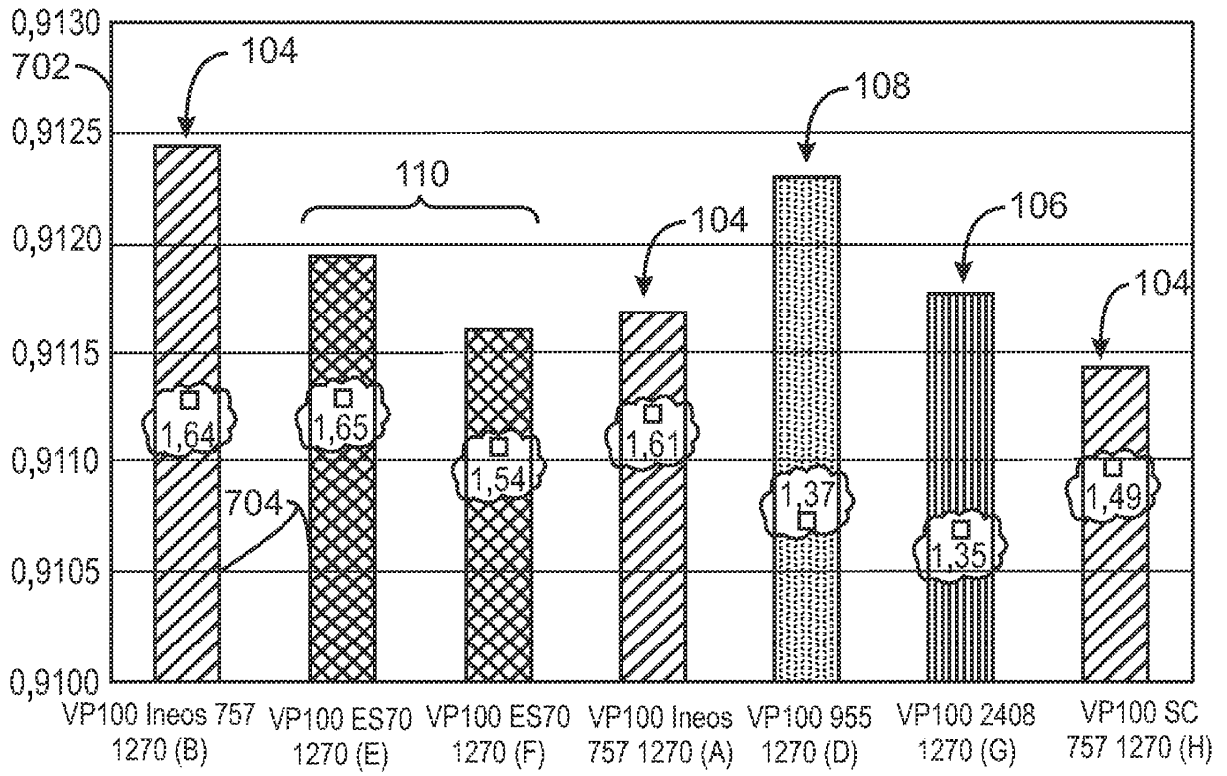


500

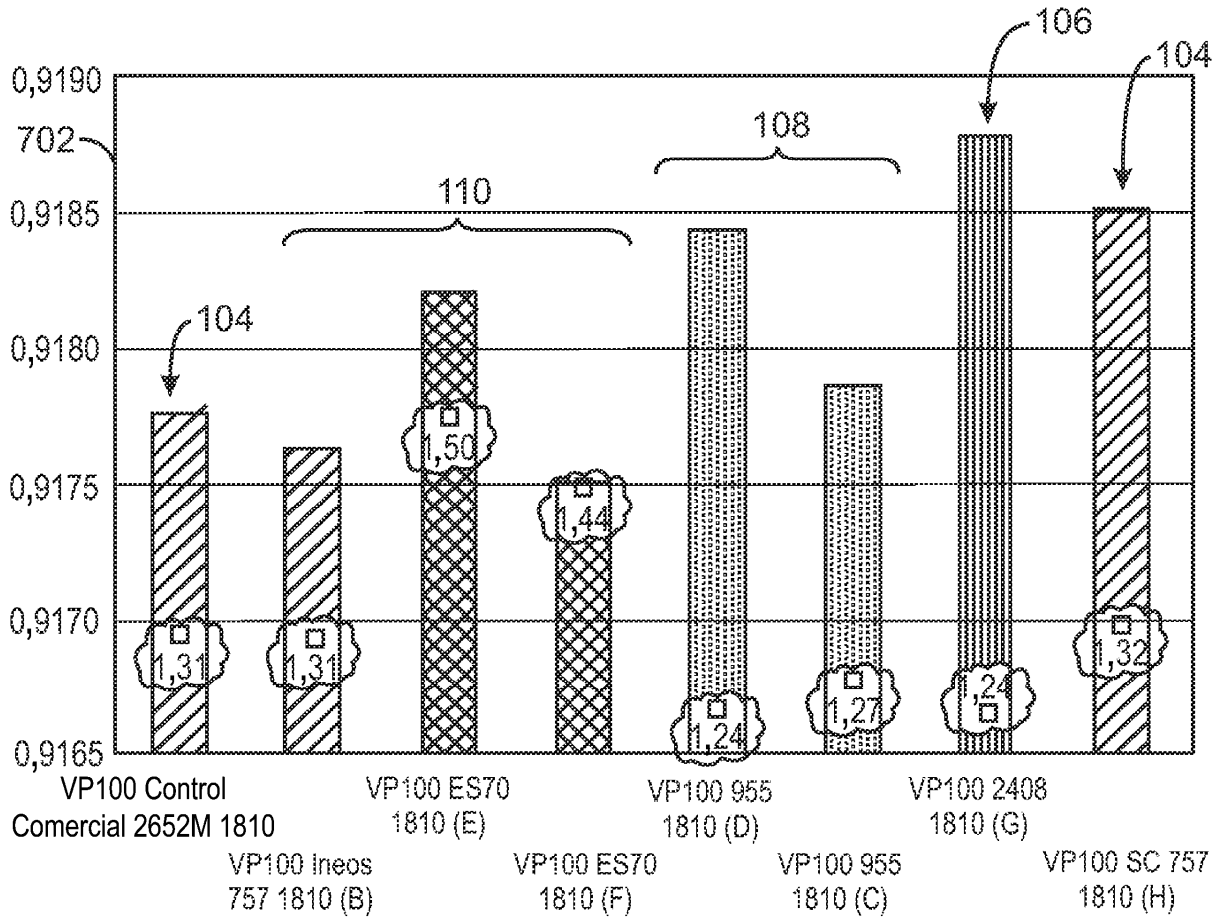
FIGURA 5



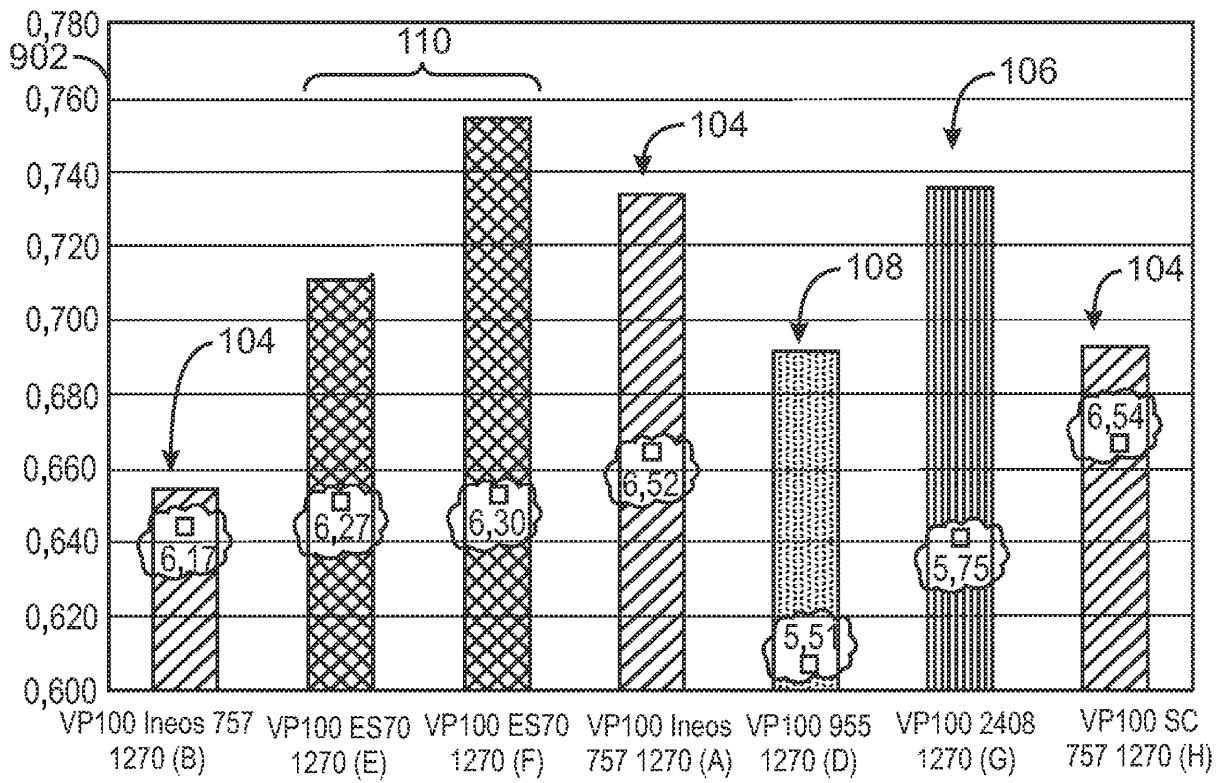
600  
**FIGURA 6**



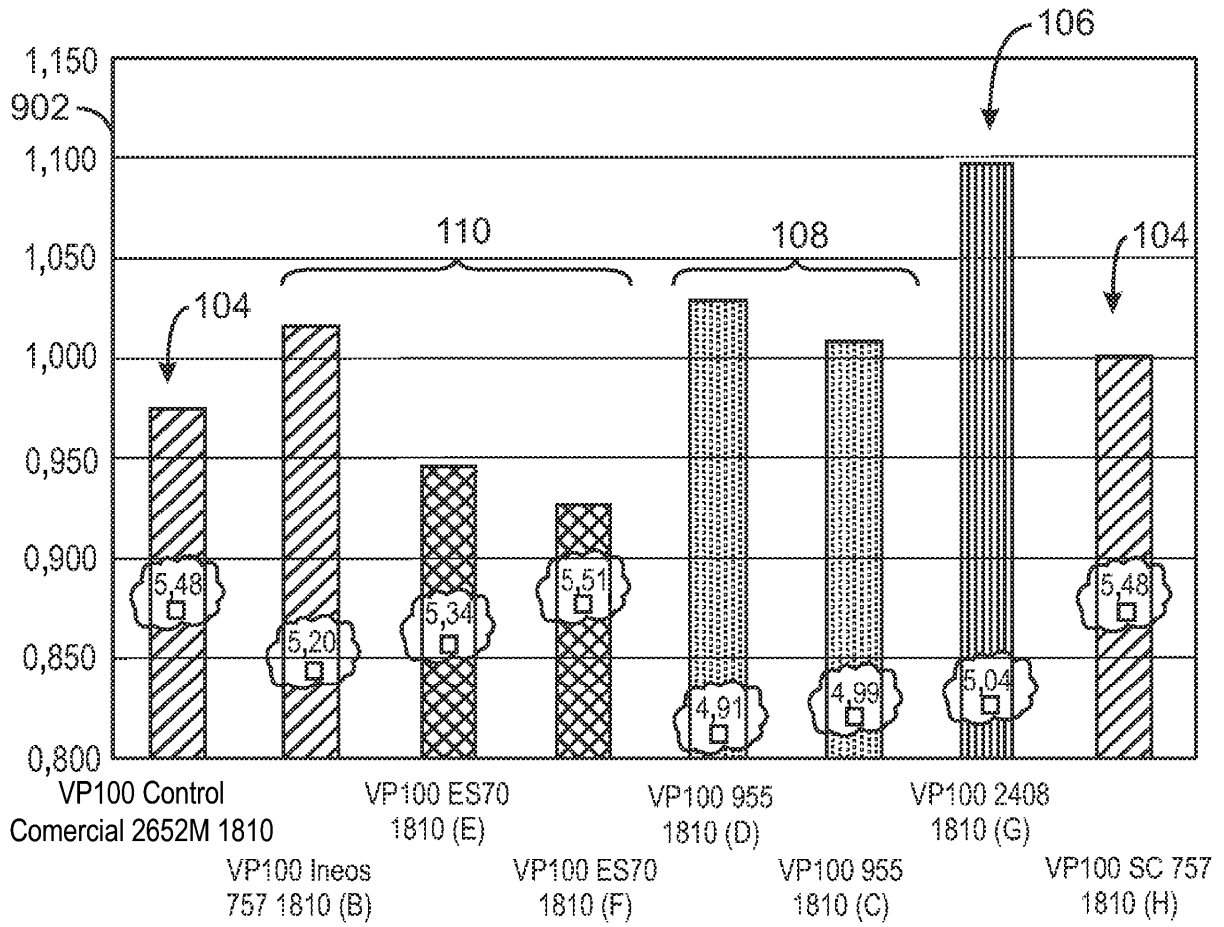
700  
FIGURA 7



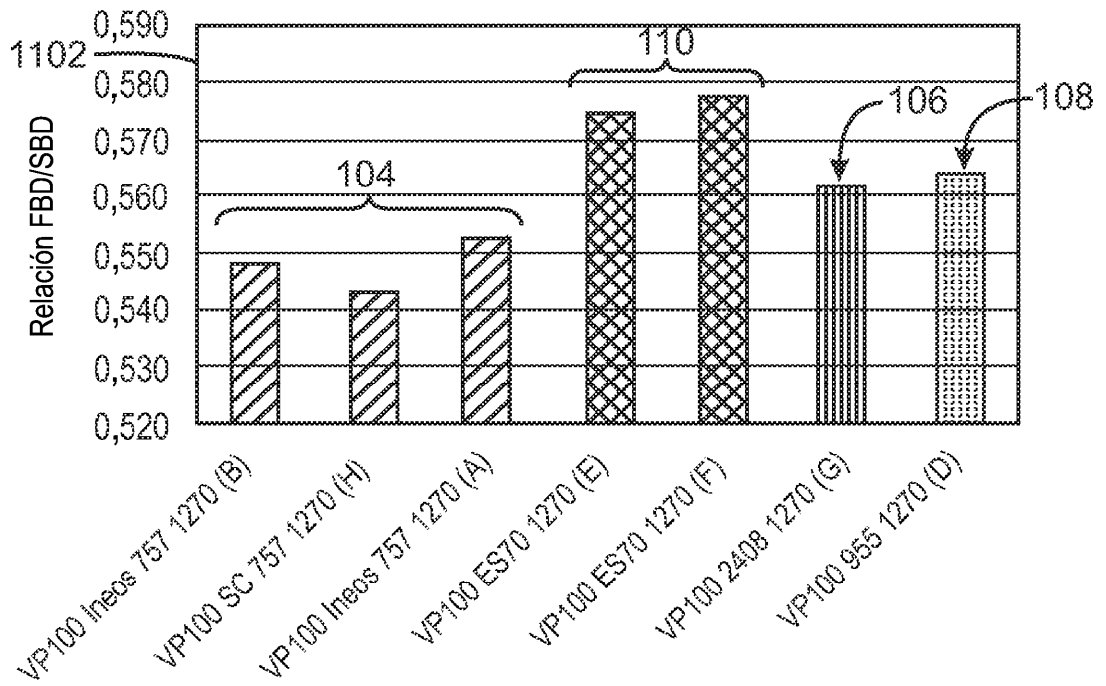
800  
FIGURA 8



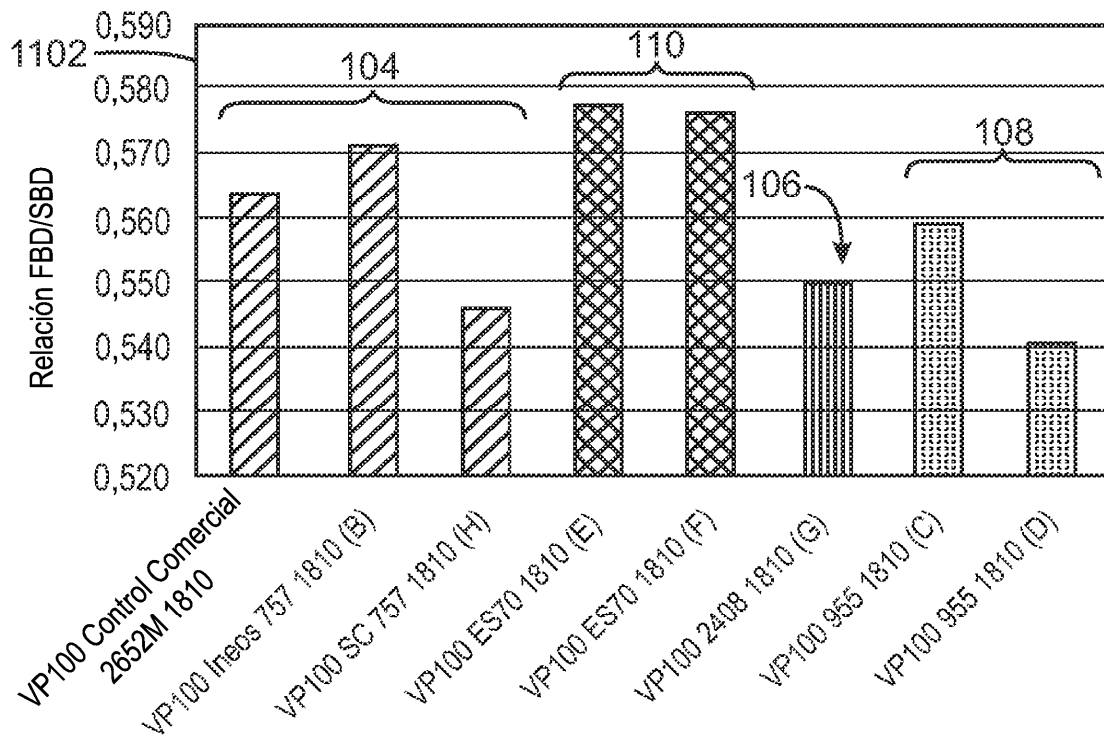
900  
FIGURA 9



1000  
FIGURA 10

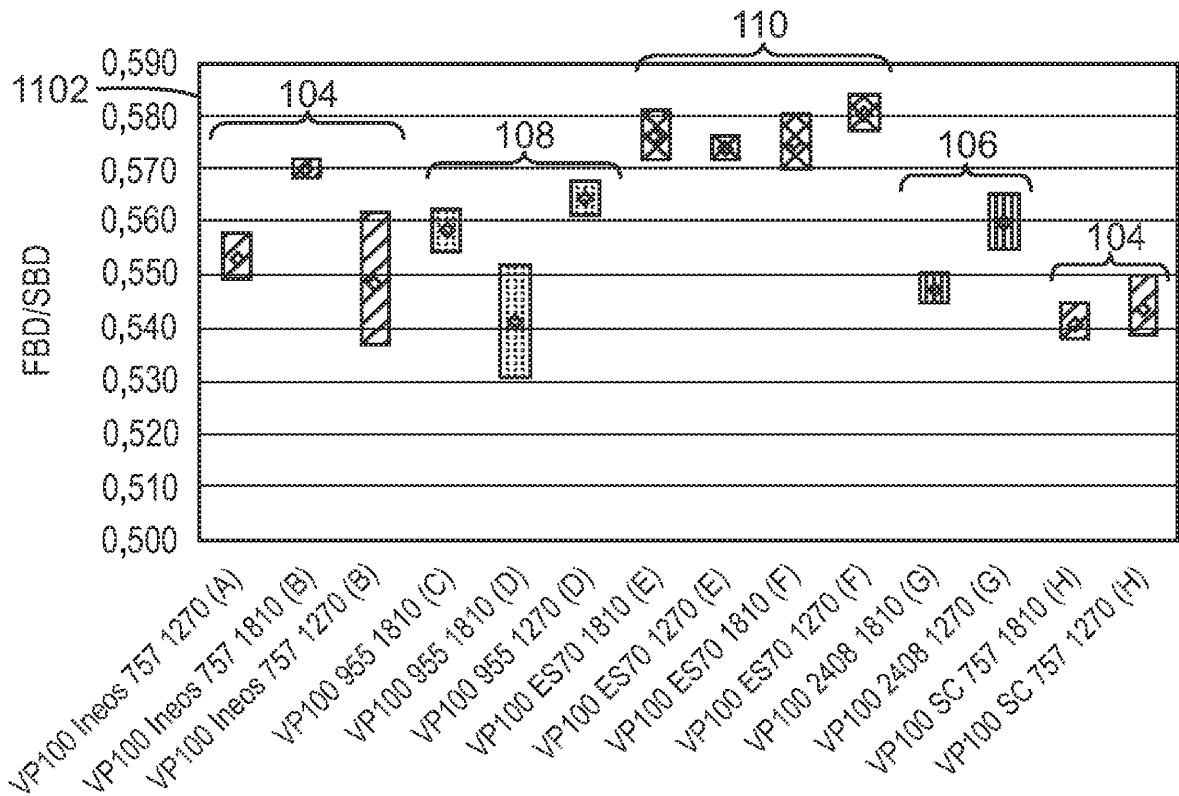


1100  
**FIGURA 11**



1200

FIGURA 12



1300

FIGURA 13