

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 918 582**

51 Int. Cl.:

B01J 37/03 (2006.01)
B01J 21/08 (2006.01)
B01J 31/16 (2006.01)
B01J 31/22 (2006.01)
B01J 32/00 (2006.01)
B01J 35/02 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01)
C08F 4/02 (2006.01)
C08F 10/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.12.2013** **PCT/US2013/078193**
87 Fecha y número de publicación internacional: **03.07.2014** **WO14106143**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.12.2013** **E 13821769 (0)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.05.2022** **EP 2938434**

54 Título: **Catalizador soportado con fluidez mejorada**

30 Prioridad:

28.12.2012 US 201261746664 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.07.2022

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

RAO, YUANQIAO;
CAI, PING;
CANN, KEVIN, J.;
HUSSEIN, DAVID, F.;
MARIOTT, WESLEY, R. y
CAO, PHUONG, A.

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 918 582 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

Catalizador soportado con fluidez mejorada

Antecedentes

La polimerización en fase gaseosa se ha reconocido como uno de los procedimientos más económicos de fabricación de diversos productos de poliolefina. Los principales productos de poliolefina incluyen polietileno y polipropileno. Los procedimientos de fabricación de productos de poliolefina incluyen el procedimiento para polietileno UNIPOL™ de Univation Technologies LLP, y el procedimiento para polipropileno UNIPOL™ de Union Carbide Corporation, que es una subsidiaria de propiedad absoluta de Dow Chemical Company. En general, en los procedimientos en fase gaseosa, normalmente se alimenta un catalizador de alta actividad a un reactor de lecho fluidizado en forma de partículas muy pequeñas, en forma de catalizador en polvo seco o bien en forma de catalizador en suspensión, por ejemplo, catalizador sólido en medio líquido tal como aceite de vaselina. En el reactor, el monómero y el/los comonómero(s) se convierten en polímero que crece en las partículas de catalizador. Cuando las partículas de producto polimérico se descargan del reactor, la cantidad de catalizador en el producto es tan pequeña que no es necesaria la separación del catalizador. Debido a la naturaleza de dichos procedimientos en fase gaseosa, los tamaños de las partículas de catalizador a menudo se mantienen pequeños, lo que sitúa a las partículas de catalizador en polvo del grupo C de la clasificación de partículas de Geldart (Powder Technol. vol. 7, p. 285, (1973)), por ejemplo, entre unos pocos y aproximadamente 200 µm (micrómetros).

Un problema asociado con un polvo del Grupo C de Geldart es la cohesión del polvo resultante de fuertes fuerzas entre partículas, tales como fuerzas electrostáticas, fuerzas de van der Waals y similares. En consecuencia, lograr una distribución uniforme del catalizador en un reactor de fase gaseosa puede ser problemático. Si la distribución de partículas de catalizador nuevo en el reactor no es uniforme, se pueden formar algunos puntos locales ricos en catalizador en el reactor. Como resultado, se puede generar un calor de polimerización excesivo en esos puntos, lo que da como resultado un sobrecalentamiento y la fusión del polímero en esos lugares. Cuando el problema es grave, se pueden formar aglomerados de polímero de gran tamaño e incluso "trozos" y/o "láminas" de polímero, bloqueando potencialmente el puerto de descarga del producto. Como resultado, es posible que el reactor tenga que apagarse para su limpieza, lo que incrementa los costes debido a la pérdida de tiempo de producción del reactor, costes de limpieza y costes de arranque.

Además, cuando se alimenta en forma de catalizador en polvo seco, la cohesión del catalizador puede complicar mantener un caudal de catalizador sólido estable (o caudal de alimentación) y medir con exactitud el caudal de catalizador. Eso puede afectar además el funcionamiento estable del reactor. Además, mantener un caudal relativamente alto de un catalizador cohesivo seco puede requerir múltiples alimentadores de catalizador en reactores de gran tamaño, lo que incrementa la inversión y el coste operativo del sistema del reactor.

Comercialmente, se han adoptado diferentes procedimientos para combatir el problema del polvo de catalizador cohesivo. Un procedimiento común es hacer una suspensión de catalizador con un líquido inerte, tal como aceite de vaselina o un disolvente parafínico, por lo que la medición y el control exactos de la alimentación serían menos problemáticos. Sin embargo, la distribución del catalizador dentro de un reactor todavía puede ser desigual con el catalizador en suspensión, porque el líquido inerte se puede separar rápidamente de las partículas de catalizador después de su alimentación al reactor, al entrar en contacto con numerosas partículas que se mueven enérgicamente dentro del reactor. La alimentación de catalizador en suspensión tiene sus propias ventajas y desventajas, tales como requerir un equipo y un procedimiento adicionales de preparación de suspensión, el impacto en la cinética del catalizador y similares. Por tanto, los sistemas de alimentación en seco para añadir partículas de catalizador directamente al lecho fluidizado todavía se usan comúnmente. Se han empleado diferentes gases portadores, por ejemplo, nitrógeno o etileno, y diferentes caudales para la alimentación de catalizador seco. Sin embargo, el problema de la formación de puntos calientes en el reactor debido a la mezcla desigual de catalizador no se ha resuelto por completo.

En el reactor de polimerización en fase gaseosa, las fuerzas electrostáticas inducidas pueden empeorar el movimiento y la dispersión de las partículas de catalizador. Para combatir los problemas operativos resultantes, tales como la formación de láminas y la formación de trozos, se ha usado el auxiliar de continuidad (CA) para reducir la fuerza electrostática y mejorar el funcionamiento del reactor. Sin embargo, el uso de CA puede aumentar el coste, reducir la actividad del catalizador e incrementar la complicidad del funcionamiento del reactor, y las propiedades químicas de CA pueden provocar problemas de calidad del producto para algunas de las aplicaciones alimentarias y médicas. Se desea reducir o eliminar el uso de CA, tanto para los reactores de alimentación de catalizador seco como para los reactores de alimentación de catalizador en suspensión.

Sumario

Un modo de realización descrito en el presente documento proporciona un procedimiento de elaboración de un soporte de catalizador de poliolefina. El procedimiento incluye formar una suspensión de un soporte de catalizador en un líquido prótico que tiene un pH entre 4,5 y 7,5 y aplicar una tensión de cizallamiento a la suspensión de entre 100 kPa y 5000 kPa. Se ajusta el pH de la suspensión a entre 8 y 11. Se añaden nanopartículas a la suspensión. A continuación, se ajusta el pH de la suspensión a entre 4 y 7 y la tensión de cizallamiento sobre la suspensión continúa durante de 5

minutos a 60 minutos. Se separa un sólido de la suspensión. Se lava el sólido con un disolvente que tiene un pH entre 4,5 y 7,5 y se seca.

Otro modo de realización proporciona un catalizador de poliolefina. El catalizador de poliolefina comprende un soporte de catalizador preparado de acuerdo con el procedimiento descrito, en el que el soporte de catalizador tiene un tamaño de partícula promedio de 2 μm (micrómetros) a 200 μm (micrómetros).

Las nanopartículas se adhieren al soporte de catalizador, en las que las nanopartículas tienen un tamaño de partícula promedio de 2 a 200 nanómetros. Un catalizador se soporta sobre el soporte del catalizador.

Otro modo de realización proporciona un procedimiento de polimerización en fase gaseosa que comprende poner en contacto al menos un monómero con: un catalizador de poliolefina que comprende un soporte de catalizador de poliolefina preparado de acuerdo con el procedimiento descrito en el presente documento, en el que el soporte de catalizador de poliolefina tiene un tamaño de partícula promedio de 2 μm (micrómetros) a 200 μm (micrómetros), y un catalizador de poliolefina soportado sobre el soporte de catalizador de poliolefina; y nanopartículas adheridas al soporte de catalizador de poliolefina, en las que las nanopartículas tienen un tamaño de partícula promedio de 2 a 200 nanómetros.

Descripción detallada

Los modos de realización descritos aquí proporcionan procedimientos y sistemas para recubrir soportes de catalizador y partículas activas de catalizador para reducir la cohesión y, por tanto, potenciar el flujo y la dispersión del catalizador. Por ejemplo, un soporte de catalizador seco, por ejemplo, sílice, se puede recubrir con partículas inertes a escala nanométrica para mejorar la fluidez del polvo seco por la reducción de las fuerzas entre partículas, sin afectar sustancialmente las propiedades químicas y catalíticas del catalizador. Como se usa en el presente documento, el término descriptivo "nano" implica un tamaño de partícula de menos de un μm (micrómetro) (1000 nanómetros o nm). En diversos modos de realización, las partículas a escala nanométrica, o "nanopartículas", pueden tener entre aproximadamente 2 nm y aproximadamente 200 nm, y pueden incluir aglomerados de partículas a escala nanométrica en el mismo intervalo de tamaño. Sin embargo, es posible que las diferentes tecnologías de recubrimiento no logren una unión de nanopartículas que pueda durar un tiempo relativamente largo, y no pueden soportar suficientemente el desgaste provocado por la colisión de partículas en un lecho fluidizado de fase densa. Diversos modos de realización descritos en el presente documento proporcionan procedimientos de preparación de catalizadores que permiten la formación de un "recubrimiento puntual" estable de las partículas inertes de tamaño nanométrico sobre el soporte de catalizador. En la mayoría de los casos, las nanopartículas se adhieren al soporte de catalizador y, por tanto, al catalizador activo. Como se usa en el presente documento, "adherido" indica que las fuerzas que sujetan las nanopartículas al soporte de catalizador son lo suficientemente fuertes como para que los recubrimientos puntuales puedan soportar las condiciones operativas normales de calcinación, activación, almacenamiento, alimentación o dispersión de catalizador en el reactor de polimerización en lecho fluidizado.

En un modo de realización, el soporte de catalizador pasa por el procedimiento de "nanorrecubrimiento" antes de impregnar cualquier componente catalizador activo. La naturaleza química de las partículas de "tamaño nanométrico" es inerte, es decir, no afecta la reacción de polimerización. Químicamente, las partículas de tamaño nanométrico pueden ser iguales o diferentes al soporte de catalizador. El nanorrecubrimiento creado por esta invención es estable sobre, o se adhiere a, la superficie de la partícula y puede soportar los procedimientos adicionales de preparación, almacenamiento, alimentación, etc., del catalizador.

Las nanopartículas recubiertas también pueden ser material conductor, con el propósito de reducir la carga estática y, por consiguiente, reducir o eliminar el uso del auxiliar de continuidad (CA) en los reactores de polimerización en fase gaseosa. En algunos modos de realización, se pueden aplicar nanopartículas conductoras o bien no conductoras usando una técnica de tratamiento húmedo, como se describe con respecto a las figs. 1 y 2. La tecnología se puede aplicar al catalizador tanto en la alimentación de catalizador seco como en la alimentación de catalizador en suspensión. El CA conductor se puede añadir al catalizador o alimentarse por separado y dejar que se mezcle en el reactor.

En otros modos de realización, se puede mezclar un catalizador de poliolefina antes de su adición al reactor o alimentarlo por separado y al reactor donde se produciría la mezcla con nanopartículas conductoras, por ejemplo, negro de carbón, para mejorar la operatividad del reactor, por ejemplo, mejorando el flujo de catalizador hacia el reactor. Los ejemplos de negros de carbón conductores incluyen nanoplaquetas de grafeno, nanopartículas de grafito, nanotubos de carbono de paredes múltiples y negros de carbón estándar conductores. Las nanoplaquetas de grafeno incluyen, por ejemplo, grado M y grado C, disponibles en XG Sciences, una empresa con oficina comercial en Lansing, Michigan. Por ejemplo, puede ser adecuado el grado M-5, con un diámetro de partícula promedio de 5 μm (micrómetros). Además, puede ser adecuado el grado C-500, con un espesor de partícula promedio de aproximadamente 2 nanómetros, un diámetro de partícula promedio de entre 1-2 μm (micrómetros) y un área de superficie de 500 m^2/g . Las nanopartículas de grafito incluyen, por ejemplo, materiales disponibles comercialmente de ACS Material, una empresa con oficina comercial en Medford, Massachusetts. Los nanotubos de carbono de paredes múltiples incluyen materiales disponibles de Sigma-Aldrich, una empresa con oficina comercial en St. Louis, Missouri. Los negros de carbón estándar conductores incluyen, por ejemplo, VULCAN XC72R, disponible de Cabot Corporation, una empresa con oficina comercial en Boston, Massachusetts. Las nanopartículas conductoras se pueden seleccionar del grupo que consiste en nanoplaquetas de grafeno, nanopartículas de grafito, nanotubos de carbono de paredes múltiples y negros de carbón estándar conductores. Las nanopartículas

conductoras también se pueden seleccionar del grupo que consiste en cualquier combinación de las nanopartículas conductoras mencionadas en el presente documento.

La operatividad del reactor se puede mejorar sustancialmente, como se demuestra por una prueba de polimerización realizada en el laboratorio de UNIVATION Technologies LLP, que mostró una unión casi nula de partículas de polímero a la pared de un reactor de autoclave. En comparación, las paredes del mismo reactor pueden tener un recubrimiento de pared evidente cuando las nanopartículas conductoras no se mezclan con un catalizador. Los catalizadores pueden ser catalizadores soportados secos o catalizadores en suspensión secados por pulverización.

Se pueden usar diversos sistemas y componentes de catalizadores para generar los polímeros y las composiciones de peso molecular deseadas. Estos se analizan en las secciones siguientes. La primera sección analiza los compuestos de catalizador que se pueden usar en los modos de realización, incluyendo catalizadores de metaloceno, entre otros. La segunda sección analiza la generación de suspensiones de catalizador que se pueden usar para implementar las técnicas descritas. La tercera sección analiza los soportes que se pueden usar. La cuarta sección analiza los activadores de catalizadores que se pueden usar. Las polimerizaciones en fase gaseosa pueden usar agentes de control de estática o de continuidad, y el uso de esos agentes se puede reducir o eliminar por esta invención, 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 catalítica para controlar las propiedades del producto se analiza en una sexta sección y un procedimiento de polimerización ejemplar se analiza en la séptima sección. Los ejemplos de implementación de los procedimientos analizados se incorporan en una octava sección.

Compuestos Catalizadores

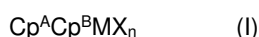
Compuestos catalizadores de metaloceno

Los compuestos catalizadores de metaloceno se describen en general en, por ejemplo, 1 & 2 METALLOCENE-BASED POLYOLEFINS (John Scheirs y 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 POLYOLEFINS 261-377 (2000). Los compuestos catalizadores de metaloceno pueden incluir compuestos "semiintercalados" y/o "completamente intercalados" que tienen uno o más ligandos Cp (ciclopentadienilo y ligandos isolobales con respecto a 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 usa en el presente documento, toda referencia a la tabla periódica de los elementos y a grupos de la misma es con respecto a la NUEVA NOTACIÓN publicada en el HAWLEY'S CONDENSED CHEMICAL DICTIONARY, decimotercera edición, John Wiley & Sons, Inc., (1997) (reproducido ahí con permiso de la IUPAC), a menos que se haga referencia al formulario de la IUPAC previo indicado con números romanos (que también aparece en el mismo), o a menos que se indique de otro modo.

Los ligandos Cp son uno o más anillos o sistemas de anillos, de los que al menos una porción incluye sistemas con enlaces π , tales como ligandos cicloalcadienilo y análogos heterocíclicos. Los anillos o sistemas de anillos típicamente incluyen átomos seleccionados del grupo que consiste en átomos de los grupos 13 a 16 y, en un modo de realización ejemplar particular, los átomos que componen los ligandos Cp se seleccionan del grupo que consiste en carbono, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre, fósforo, germanio, boro, aluminio y combinaciones de los mismos, donde el carbono constituye al menos un 50 % de los miembros del anillo. En un modo de realización ejemplar más particular, los ligandos Cp se seleccionan del grupo que consiste en ligandos ciclopentadienilo sustituidos y no sustituidos y ligandos isolobales con respecto a ciclopentadienilo, con ejemplos no limitantes que incluyen ciclopentadienilo, indenilo, fluorenilo y otras estructuras. Otros ejemplos no limitantes de dichos ligandos incluyen ciclopentadienilo, ciclopentafenantrenoilo, indenilo, bencindenilo, fluorenilo, octahidrofluorenilo, ciclooctatetraenilo, ciclopentaciclododeceno, fenantrindenilo, 3,4-benzofluorenilo, 9-fenilfluorenilo, 8-H-ciclopent[a]acenaftilenilo, 7-H-dibenzofluorenilo, indeno[1,2-9]antreno, tiofenoindenilo, tiofenofluorenilo, versiones hidrogenadas de los mismos (por ejemplo, 4,5,6,7-tetrahidroindenilo o "H₄ Ind"), versiones sustituidas de los mismos (como se analiza y describe con más detalle a continuación) y versiones heterocíclicas de los mismos.

El átomo de metal "M" del compuesto catalítico de metaloceno se puede seleccionar del grupo que consiste en átomos de los grupos 3 a 12 y átomos del grupo de los lantánidos en un modo de realización ejemplar; y seleccionar del grupo que consiste en los grupos de 3 a 10 átomos en un modo de realización ejemplar más particular, y seleccionar del grupo que consiste en Sc, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir y Ni aún en un modo de realización ejemplar más particular. El estado de oxidación del átomo de metal "M" puede variar de 0 a +7 en un modo de realización ejemplar; y en un modo de realización ejemplar más particular, puede ser +1, +2, +3, +4 o +5; y aún en un modo de realización ejemplar 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, a menos que se indique de otro modo. El ligando Cp forma al menos un enlace químico con el átomo de metal M para formar el "compuesto catalizador de metaloceno". Los ligandos Cp son distintos de los grupos salientes unidos al compuesto catalizador en que no son altamente susceptibles a las reacciones de sustitución/extracción.

El uno o más compuestos catalizadores de metaloceno se pueden representar mediante la fórmula (I).



En la fórmula (I), M es como se describe anteriormente; cada X está químicamente enlazado a M; cada grupo Cp está químicamente enlazado a M; y n es 0 o un número entero de 1 a 4. En algunos modos de realización, n puede ser 1 o 2. Los ligandos representados por Cp^A y Cp^B en la fórmula (I) pueden ser los mismos o diferentes ligandos de ciclopentadienilo o ligandos isolobales con respecto a ciclopentadienilo, de los que cualquiera o ambos pueden

contener heteroátomos y de los que cualquiera o ambos pueden estar sustituidos por un grupo R. En al menos un modo de realización específico, Cp^A y Cp^B se seleccionan independientemente del grupo que consiste en ciclopentadienilo, indenilo, tetrahidroindenilo, fluorenilo y derivados sustituidos de cada uno.

Independientemente, cada Cp^A y Cp^B de fórmula (I) puede estar no sustituido o sustituido con uno cualquiera o una combinación de los grupos R sustituyentes. Los ejemplos no limitantes de los grupos sustituyentes R como se usan en la estructura (I) así como los sustituyentes de anillo en las estructuras Va-d, analizados y descritos a continuación, incluyen grupos seleccionados del grupo que consiste en radicales de hidrógeno, alquilos, alquénilos, alquínilos, cicloalquilos, arilos, acilos, aroilos, alcóxidos, ariloxis, alquiltioles, dialquilaminas, alquilamidos, alcóxicarbonilos, ariloxycarbonilos, carbamoilos, alquil- y dialquil-carbamoilos, aciloxis, acilaminos, aroilaminos y combinaciones de los mismos. Los ejemplos no limitantes más particulares de sustituyentes alquilo R asociados con las fórmulas de (I) a (Va-d) incluyen grupos metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, ciclopentilo, ciclohexilo, bencilo, fenilo, metilfenilo y *tert*-butilfenilo, y similares, incluyendo todos sus isómeros, por ejemplo, butilo terciario, isopropilo y similares. Otros posibles radicales incluyen alquilos y arilos sustituidos tales como, por ejemplo, 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 que incluyen dimetilamina, dimetilfosfina, difenilamina, metilfenilfosfina, así como radicales del grupo 16 que incluyen metoxi, etoxi, propoxi, fenoxi, sulfuro de metilo y sulfuro de etilo. Otros grupos R sustituyentes incluyen, pero no se limitan a, olefinas tales como sustituyentes olefinicamente insaturados que incluyen ligandos terminados en vinilo tales como, por ejemplo, 3-butenilo, 2-propenilo, 5-hexenilo y similares. En un modo de realización ejemplar, al menos dos grupos R (dos grupos R contiguos en un modo de realización ejemplar 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 enlace con el elemento M.

Cada X en la fórmula (I) anterior y para las fórmulas/estructuras de (II) a (Va-d) a continuación se selecciona independientemente del grupo que consiste en: cualquier grupo saliente, en un modo de realización ejemplar; iones de halógeno, hidruros, alquilos de C₁ a C₁₂, alquénilos de C₂ a C₁₂, arilos de C₆ a C₁₂, alquilarilos de C₇ a C₂₀, alcóxidos de C₁ a C₁₂, ariloxis de C₆ a C₁₆, alquilariloxis de C₇ a C₈, fluoroalquilos de C₁ a C₁₂, fluoroarilos de C₆ a C₁₂ e hidrocarburos que contienen heteroátomos de C₁ a C₁₂ y derivados sustituidos de los mismos, en un modo de realización ejemplar más particular; hidruro, iones de halógeno, alquilos de C₁ a C₆, alquénilos de C₂ a C₆, alquilarilos de C₇ a C₁₈, alcóxidos de C₁ a C₆, ariloxis de C₆ a C₁₄, alquilariloxis de C₇ a C₁₆, alquilcarboxilo de C₁ a C₆, alquilcarboxilatos fluorados de C₁ a C₆, arilcarboxilatos de C₆ a C₁₂, alquilarilcarboxilatos de C₇ a C₁₈, fluoroalquilos de C₁ a C₆, fluoroalquénilos de C₂ a C₆ y fluoroalquilarilos de C₇ a C₁₈ aún en un modo de realización ejemplar más particular; hidruro, cloruro, fluoruro, metilo, fenilo, fenoxi, benzoxi, tosilo, fluorometilos y fluorofenilos, aún en un modo de realización ejemplar más particular; alquilos de C₁ a C₁₂, alquénilos de C₂ a C₁₂, arilos de C₆ a C₁₂, alquilarilos de C₇ a C₂₀, alquilos de C₁ a C₁₂ sustituidos, arilos de C₆ a C₁₂ sustituidos, alquilarilos de C₇ a C₂₀ sustituidos y alquilos que contienen heteroátomos de C₁ a C₁₂, arilos que contienen heteroátomos de C₁ a C₁₂, y alquilarilos que contienen heteroátomos de C₁ a C₁₂, aún en un modo de realización ejemplar más particular; cloruro, fluoruro, alquilos de C₁ a C₆, alquénilos de C₂ a C₆, alquilarilos de C₇ a C₁₈, alquilos de C₁ a C₆ halogenados, alquénilos de C₂ a C₆ halogenados y alquilarilos de C₇ a C₁₈ halogenados, aún en un modo de realización ejemplar más particular; fluoruro, metilo, etilo, propilo, fenilo, metilfenilo, dimetilfenilo, trimetilfenilo, fluorometilos (mono-, di- y trifluorometilos) y fluorofenilos (mono-, di-, tri-, tetra- y pentafluorofenilos), aún en un modo de realización ejemplar más particular; y fluoruro, aún en un modo de realización ejemplar más particular.

Otros ejemplos no limitantes de grupos X incluyen aminas, fosfinas, éteres, carboxilatos, dienos, radicales hidrocarbonados que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, radicales hidrocarbonados fluorados (por ejemplo, -C₆F₅ (pentafluorofenilo)), alquilcarboxilatos fluorados (por ejemplo, CF₃C(O)O⁻), hidruros, iones halógenos y combinaciones de los mismos. Otros ejemplos de ligandos X incluyen grupos alquilo tales como radicales ciclobutilo, ciclohexilo, metilo, heptilo, toloilo, trifluorometilo, tetrametileno, pentametileno, metilideno, metioxi, etioxi, propoxi, fenoxi, bis(N-metilanilida), dimetilamida, dimetilfosfuro y similares. En un modo de realización ejemplar, dos o más X forman parte de un anillo fusionado o sistema de anillos. En al menos un modo de realización específico, X puede ser un grupo saliente seleccionado del grupo que consiste en iones fluoruro, iones cloruro, iones bromuro, alquilos de C₁ a C₁₀ y alquénilos de C₂ a C₁₂, carboxilatos, acetilacetatos y alcóxidos.

El compuesto catalizador de metalloceno incluye aquellos de fórmula (I) donde Cp^A y Cp^B están unidos en puente entre sí por al menos un grupo puente, (A), de modo que la estructura está representada por la fórmula (II).



Los compuestos con puente representados por la fórmula (II) son conocidos como "metalocenos con puente". Los elementos Cp^A , Cp^B , M, X y n en la estructura (II) son como se define anteriormente para la fórmula (I); donde cada ligando Cp está químicamente enlazado a M, y (A) está químicamente enlazado a cada Cp. El grupo puente (A) puede incluir grupos hidrocarburo divalentes que contienen al menos un átomo del grupo 13 a 16, tales como, pero no limitados a, al menos uno de un átomo de carbono, oxígeno, nitrógeno, silicio, aluminio, boro, germanio, estaño, y combinaciones de los mismos; donde el heteroátomo también puede ser alquilo de C_1 a C_{12} o arilo sustituido para satisfacer la valencia neutra. En al menos un modo de realización específico, el grupo puente (A) también puede incluir grupos R sustituyentes como se define anteriormente (para la fórmula (I)) que incluyen radicales halógeno y hierro. En al menos un modo de realización específico, el grupo puente (A) se puede representar por alquilenos de C_1 a C_6 , alquilenos de C_1 a C_6 sustituidos, oxígeno, azufre, $R'_2C=$, $R'_2Si=$, $=Si(R')_2Si(R'_2)=$, $R'_2Ge=$ 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 se pueden unir dos o más R' para formar un anillo o sistema de anillos. En al menos un modo de realización específico, el compuesto catalítico de metaloceno con puente de fórmula (II) incluye dos o más grupos puente (A). En uno o más modos de realización, (A) puede ser un grupo puente divalente unido a tanto Cp^A como Cp^B seleccionado del grupo que consiste en hidrocarbilos de C_1 a C_{20} divalentes y hidrocarbonilos que contienen heteroátomos de C_1 a C_{20} , donde los hidrocarbonilos que contienen heteroátomos 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-tetrametiletileno, dimetilsililo, dietilsililo, metiletilsililo, trifluorometilbutilsililo, bis(trifluorometil)sililo, di(n-butil)sililo, di(n-propil)sililo, di(i-propil)sililo, di(n-hexil)sililo, dicitclohexilsililo, difenilsililo, ciclohexilfenilsililo, t-butilciclohexilsililo, di(t-butilfenil)sililo, di(p-tolil)sililo y los restos correspondientes donde el átomo de Si está reemplazado por un átomo de Ge o uno de C; así como dimetilsililo, dietilsililo, dimetilgermilo y dietilgermilo.

El grupo puente (A) también puede ser cíclico, tener, por ejemplo, de 4 a 10 miembros de anillo; en un modo de realización ejemplar más particular, el grupo puente (A) puede tener de 5 a 7 miembros de anillo. Los miembros de anillo se pueden seleccionar de los elementos mencionados anteriormente y, en un modo de realización particular, se pueden seleccionar de uno o más de B, C, Si, Ge, N y O. Los 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 uno o más modos de realización, uno o dos átomos de carbono se pueden reemplazar por al menos uno de Si y Ge. La disposición de enlaces entre el anillo y los grupos Cp puede ser *cis*, *trans* o una combinación de los mismos.

Los grupos puente cíclicos (A) pueden estar saturados o insaturados y/o pueden tener uno o más sustituyentes y/o pueden estar fusionados con una o más estructuras de anillo. Si están presentes, el uno o más sustituyentes, en al menos un modo de realización específico, se pueden seleccionar del grupo que consiste en hidrocarbilo (por ejemplo, alquilo, tal como metilo) y halógeno (por ejemplo, F, Cl). El uno o más grupos Cp a los que se pueden fusionar opcionalmente los restos puente cíclicos anteriores pueden ser saturados o insaturados, y se seleccionan del grupo que consiste en aquellos que tienen de 4 a 10, más en particular 5, 6 o 7 miembros de anillo (seleccionados del grupo que consiste en C, N, O y S en un modo de realización ejemplar particular) tales como, por ejemplo, ciclopentilo, ciclohexilo y fenilo. Además, estas estructuras de anillo se pueden fusionar por sí mismas tal como, por ejemplo, en el caso de un grupo naftilo. Las estructuras de anillo pueden tener uno o más sustituyentes. Los ejemplos ilustrativos no limitantes de estos sustituyentes son grupos hidrocarbilo (en particular alquilo) y átomos de halógeno. Los ligandos Cp^A y Cp^B de fórmula (I) y (II) pueden ser diferentes entre sí. Los ligandos Cp^A y Cp^B de fórmula (I) y (II) pueden ser iguales.

El compuesto catalizador de metaloceno puede incluir compuestos de metaloceno monoligando con puente (por ejemplo, componentes de catalizador de monociclopentadienilo). Los compuestos catalizadores de metaloceno ejemplares se describen además en la patente de EE. UU. n.º 6.943.134.

Se contempla que los componentes de catalizador de metaloceno analizados y descritos anteriormente incluyan sus isómeros estructurales u ópticos o enantioméricos (mezcla racémica) y, en un modo de realización ejemplar, puede ser un enantiómero puro. Como se usa en el presente documento, un único compuesto catalizador de metaloceno asimétricamente sustituido con puente que tiene un isómero racémico y/o meso no constituye, por sí mismo, al menos dos componentes de catalizador de metaloceno con puente diferentes.

La cantidad del componente de metal de transición del uno o más compuestos catalizadores de metaloceno en el sistema de catalizador puede variar de un mínimo de aproximadamente 0,2 % en peso, aproximadamente 3 % en peso, aproximadamente 0,5 % en peso o aproximadamente 0,7 % en peso a un máximo de aproximadamente 1 % en peso, aproximadamente 2 % en peso, aproximadamente 2,5 % en peso, aproximadamente 3 % en peso, aproximadamente 3,5 % en peso o aproximadamente 4 % en peso, en base al peso total del sistema de catalizador.

El "compuesto catalizador de metaloceno" puede incluir cualquier combinación de cualquier modo de realización analizado y descrito en el presente documento. Por ejemplo, el compuesto catalizador de metaloceno puede incluir, pero no está limitado a, bis(n-propilciclopentadienil)hafnio(CH_3)₂, F₂ de bis(n-propilciclopentadienil)hafnio, Cl₂ de bis(n-

propilciclopentadienil)hafnio, Cl₂ de bis(n-butil,metilciclopentadienil)circonio o [(2,3,4,5,6 MesC₆N)CH₂CH₂]₂NHZrBn₂, donde Bn es un grupo bencilo o cualquier combinación de los mismos.

Además de los compuestos catalizadores de metaloceno analizados y descritos anteriormente, otros compuestos catalizadores de metaloceno adecuados pueden incluir, pero no están limitados a, los metalocenos analizados y descritos en las patentes de EE. UU. n.^{os}: 7.741.417; 7.179.876; 7.169.864; 7.157.531; 7.129.302; 6.995.109; 6.958.306; 6.884.748; 6.689.847; y las publicaciones de WO WO 97/22635; WO 00/699/22; WO 01/30860; WO 01/30861; WO 02/46246; WO 02/50088; WO 04/026921; y WO 06/019494.

Otros compuestos catalizadores de metaloceno que se pueden usar son catalizadores de geometría restringida soportados (sCGC) que incluyen (a) un complejo iónico, (b) un compuesto de metal de transición, (c) un compuesto organometálico y (d) un material de soporte. Dichos catalizadores sCGC se describen en la publicación de PCT WO2011/017092. En algunos modos de realización, el catalizador sCGC puede incluir un ion borato. El anión borato está representado por la fórmula [BQ_{4-z}(G_q(T--H)_r)_z]^d, en la que: B es boro en un estado de valencia de 3; Q se selecciona del grupo que consiste en radicales hidruro, dihidrocarbamilamido, haluro, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido; z' es un número entero en un intervalo de 1 a 4; G es un radical hidrocarburo polivalente que tiene valencias r+1 enlazado a grupos M' y r (T--H); q es un número entero, 0 o 1; el grupo (T--H) es un radical en el que T incluye O, S, NR o PR, con un átomo de O, S, N o P que está enlazado al átomo de hidrógeno H, en el que R es un radical hidrocarbilo, un radical trihidrocarbilsililo, un radical trihidrocarbilsililo o hidrógeno; r es un número entero de 1 a 3; y d es 1. De forma alternativa, el ion borato se puede representar por la fórmula [BQ_{4-z}(G_q(T--M^oR^C_{x-1}X^a)_r)_z]^d, en la que: B es boro en un estado de valencia de 3; Q se selecciona del grupo que consiste en radicales hidruro, dihidrocarbamilamido, haluro, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido; z' es un número entero en un intervalo de 1 a 4; G es un radical hidrocarburo polivalente que tiene valencias r+1 enlazado a grupos B y r (T--M^oR^C_{x-1}X^a); q es un número entero, 0 o 1; el grupo (T--M^oR^C_{x-1}X^a) es un radical en el que T incluye O, S, NR o PR, con un átomo de O, S, N o P que está enlazado a M^o, en el que R es un radical hidrocarbilo, un radical trihidrocarbilsililo, un radical trihidrocarbilsililo o hidrógeno; M^o es un metal o metaloide seleccionado de los Grupos 1-14 de la tabla periódica de los elementos, R^C independientemente en cada aparición es hidrógeno o un grupo que tiene de 1 a 80 átomos distintos de hidrógeno que es hidrocarbilo, hidrocarbilsililo o hidrocarbilsililhidrocarbilo; X^a es un grupo que no interfiere que tiene de 1 a 100 átomos distintos de hidrógeno que es hidrocarbilo sustituido con halógeno, hidrocarbilo sustituido con hidrocarbamilamino, hidrocarbilo sustituido con hidrocarbilo, hidrocarbamilamino, di(hidrocarbilo)amino, hidrocarbilo o haluro; x es un número entero distinto de cero que puede variar de 1 a un número entero igual a la valencia de M^o; y es cero o un número entero distinto de cero que puede variar de 1 a un número entero igual a 1 menos que la valencia de M^o; y x+y es igual a la valencia de M^o; r es un número entero de 1 a 3; y d es 1. En algunos modos de realización, el ion borato puede tener las fórmulas descritas anteriormente donde z' es 1 o 2, q es 1 y r es 1.

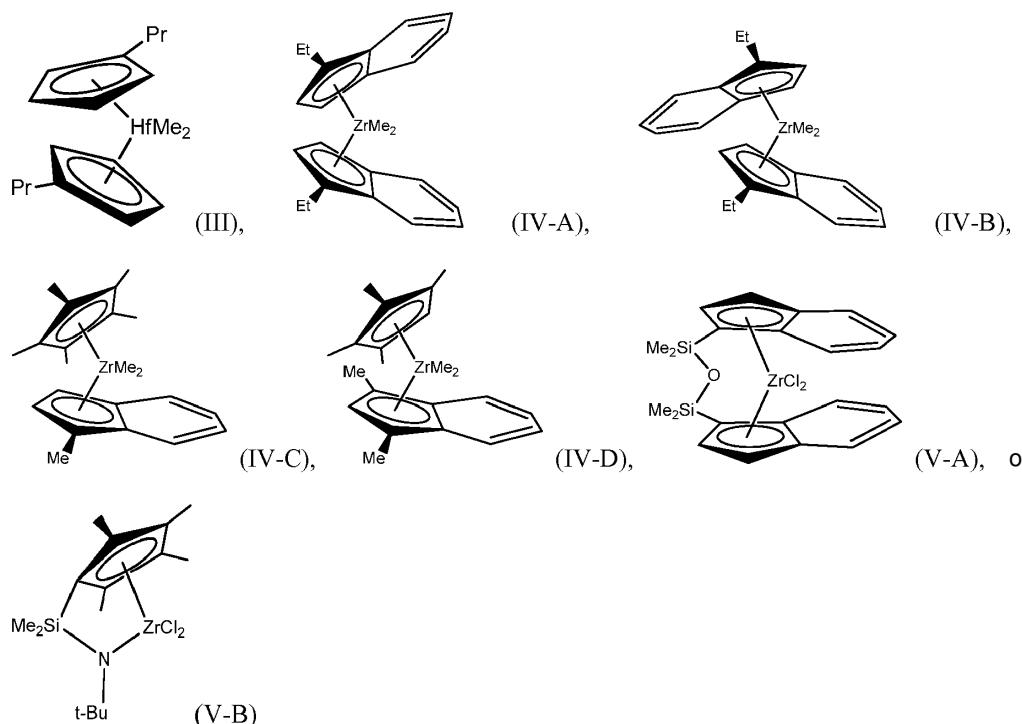
El sistema de catalizador puede incluir otros catalizadores de sitio único tales como catalizadores que contienen el grupo 15. El sistema de catalizador puede incluir uno o más segundos catalizadores además del compuesto catalizador de sitio único tales como catalizadores a base de cromo, catalizadores de 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 de catalizador también puede incluir AlCl₃, cobalto, hierro, paladio o cualquier combinación de los mismos.

Los ejemplos ilustrativos pero no limitantes de compuestos catalizadores de metaloceno que se pueden usar incluyen: bis(ciclopentadienil)titanio-dimetilo; bis(ciclopentadienil)titanio-difenilo; bis(ciclopentadienil)circonio-dimetilo; bis(ciclopentadienil)circonio-difenilo; bis(ciclopentadienil)hafnio-dimetilo o -difenilo; bis(propilciclopentadienil)hafnio-dimetilo; bis(ciclopentadienil)titanio-di-neopentilo; bis(ciclopentadienil)circonio-di-neopentilo; bis(indenil)circonio-dimetilo (rac. y mes.); bis(ciclopentadienil)titanio-dibencilo; bis(ciclopentadienil)circonio-dibencilo; bis(ciclopentadienil)vanadio-dimetilo; cloruro de bis(ciclopentadienil)titanio-metilo; (pentametilciclopentadienil)-(1-metilindenil)circonio-dimetilo; (tetrametilciclopentadienil)-(1,3-dimetilindenil)circonio-dimetilo; cloruro de bis(ciclopentadienil)titanio-etilo; cloruro de bis(ciclopentadienil)titanio-fenilo; cloruro de bis(ciclopentadienil)circonio-metilo; cloruro de bis(ciclopentadienil)circonio-etilo; cloruro de bis(ciclopentadienil)circonio-fenilo; bromuro de bis(ciclopentadienil)titanio-metilo; ciclopentadienil-titanio-trimetilo; ciclopentadienil-circonio-trifenilo; ciclopentadienil-circonio-trineopentilo; ciclopentadienil-circonio-trimetilo; ciclopentadienil-hafnio-trifenilo; ciclopentadienil-hafnio-trineopentilo; ciclopentadienil-hafnio-trimetilo; tricloruro de pentametilciclopentadienil-titanio; tricloruro de pentaetilciclopentadienil-titanio; difenilo o dicloruro de bis(indenil)titanio; difenilo o dihaluro de bis(metilciclopentadienil)titanio; difenilo o dicloruro de bis(1,2-dimetilciclopentadienil)titanio; difenilo o dicloruro de bis(1,2-dietilciclopentadienil)titanio; difenilo o dicloruro de bis(pentametilciclopentadienil)titanio; difenilo o dicloruro de dimetilsilildiciclopentadieniltitanio; difenilo o dicloruro de metilfosfina-diciclopentadienil-titanio; difenilo o dicloruro de metilendiciclopentadienil-titanio; dicloruro de isopropil(ciclopentadienil)(fluorenil)circonio; dicloruro de isopropil(ciclopentadienil)-(octahidrofluorenil)circonio; dicloruro de diisopropilmetileno(ciclopentadienil)-(fluorenil)circonio; dicloruro de diisobutilmetileno(ciclopentadienil)-(fluorenil)circonio; dicloruro de diterbutilmetileno(ciclopentadienil)-(fluorenil)circonio; dicloruro de ciclohexilideno(ciclopentadienil)-(fluorenil)circonio; dicloruro de diisopropilmetileno(2,5-dimetilciclopentadienil)-(fluorenil)circonio; dicloruro de isopropil(ciclopentadienil)-(fluorenil)hafnio; dicloruro de difenilmetileno(ciclopentadienil)-(fluorenil)hafnio; dicloruro de diisopropilmetileno(ciclopentadienil)-(fluorenil)hafnio; dicloruro de diisobutilmetileno(ciclopentadienil)-(fluorenil)hafnio; dicloruro de diterbutilmetileno(ciclopentadienil)-(fluorenil)hafnio; dicloruro de ciclohexilindeno(ciclopentadienil)-(fluorenil)hafnio; dicloruro de diisopropilmetileno(2,5-dimetilciclopentadienil)-(fluorenil)hafnio; dicloruro de

isopropil(ciclopentadienil)-(fluorenil)titanio; dicloruro de difenilmetileno (ciclopentadienil) (fluorenil) titanio; dicloruro de diisopropilmetileno (ciclopentadienil)-(fluorenil)titanio; dicloruro de diisobutilmetileno(ciclopentadienil)-(fluorenil)titanio; dicloruro de diterbutilmetileno(ciclopentadienil)-(fluorenil)titanio; dicloruro de ciclohexilideno(ciclopentadienil)-(fluorenil)titanio; dicloruro de diisopropilmetileno(2,5-dimetilciclopentadienilfluorenil)titanio; dicloruro de etileno-bis(1-indenil)circonio (W) racémico; dicloruro de etileno-bis(4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil)circonio (IV) racémico; dicloruro de dimetilsilil-bis(1-indenil)circonio (IV) racémico; dicloruro de dimetilsilil-bis(4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil)circonio (IV) racémico; dicloruro de 1,1,2,2-tetrametilsilanileno-bis(1-indenil)circonio (IV) racémico; dicloruro de 1,1,2,2-tetrametilsilanileno-bis(4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil)circonio (IV) racémico; dicloruro de etilideno(1-indenil tetrametilciclopentadienil)circonio (IV); dicloruro de dimetilsilil-bis(2-metil-4-t-butil-1-ciclopentadienil)circonio (IV) racémico; dicloruro de etileno-bis(1-indenil)hafnio (IV) racémico; dicloruro de etileno-bis(4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil)hafnio (IV) racémico; dicloruro de dimetilsilil-bis (1-indenil)hafnio (IV) racémico; dicloruro de dimetilsilil-bis(4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil)hafnio (IV) racémico; dicloruro de 1,1,2,2-tetrametilsilanileno-bis(1-indenil)hafnio (IV) racémico; dicloruro de 1,1,2,2-tetrametilsilanileno-bis(4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil)hafnio (IV) racémico; dicloruro de etilideno(1-indenil-2,3,4,5-tetrametil-1-ciclopentadienil)hafnio (IV); dicloruro de etilen-bis(1-indenil)titanio (IV) racémico; dicloruro de etilen-bis(4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil)titanio (IV) racémico; dicloruro de dimetilsilil-bis(1-indenil)titanio (IV) racémico; dicloruro de dimetilsilil-bis(4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil)titanio (IV) racémico; dicloruro de 1,1,2,2-tetrametilsilanileno-bis(1-indenil)titanio (IV) racémico; dicloruro de 1,1,2,2-tetrametilsilanileno-bis(4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil)titanio (IV) racémico; y dicloruro de etilideno(1-indenil-2,3,4,5-tetrametil-1-ciclopentadienil)titanio (IV).

Otros compuestos catalizadores de metaloceno que se pueden usar en los modos de realización son dicloruro de difenilmetileno(ciclopentadienil)-(fluorenil)circonio; dicloruro de dimetilsilil-bis(2-metil-1-indenil)circonio (IV) racémico; dicloruro de dimetilsilil-bis(2-metil-4-(1-nafil-1-indenil)circonio (IV) racémico y dicloruro de dimetilsilil-bis(2-metil-4-fenil-1-indenil)circonio (IV) racémico. Otros compuestos catalizadores de metaloceno incluyen: tris(dietilcarbamato) de indenil-circonio; tris(pivalato) de indenil-circonio; tris(p-toluato) de indenil-circonio; tris(benzoato) de indenil-circonio; tris(pivalato) de (1-metilindenil)circonio; tris(dietilcarbamato) de (2-metilindenil)circonio, tris(pivalato de metilciclopentadienil)circonio, tris(pivalato de ciclopentadienilo) y tris(benzoato de pentametilciclopentadienil)circonio.

Los ejemplos de estructuras de compuestos de metaloceno que se pueden usar en los modos de realización incluyen el compuesto de hafnio mostrado como fórmula (II), los compuestos de circonio mostrados como fórmulas (IV-A-C) y los compuestos de circonio con puente, mostrados como fórmulas (V-A-B).



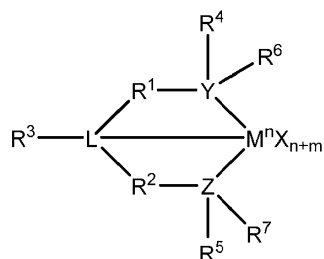
Aunque estos compuestos se muestran con grupos metilo y cloro unidos al metal central, se puede entender que estos grupos pueden ser diferentes sin cambiar el catalizador implicado. Por ejemplo, cada uno de estos sustituyentes puede ser independientemente un grupo metilo (Me), un grupo cloro (Cl), un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

Compuestos catalizadores que contienen átomos y metales del grupo 15

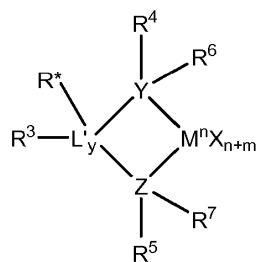
El sistema catalítico puede incluir uno o más compuestos catalíticos que contienen metales del grupo 15. El compuesto que contiene un metal del grupo 15 en general incluye un átomo de metal del grupo 3 a 14, un átomo de metal del grupo 3 a 7 o un átomo de metal del grupo 4 a 6. En muchos modos de realización, el compuesto que contiene un 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, de los que al menos uno también está unido a un átomo del grupo 15 o 16 a través de otro grupo.

En uno o más modos de realización, 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 de C_1 a C_{20} , un grupo que contiene heteroátomos, silicio, germanio, estaño, plomo o fósforo, en el que el átomo del grupo 15 o 16 también puede estar unido a nada o a un hidrógeno, un grupo que contiene un átomo del grupo 14, un halógeno o un grupo que contiene heteroátomos, y en el que 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 heteroátomos.

Los compuestos que contienen metal del grupo 15 se pueden describir más en particular con las fórmulas (VI) o (VII).



(VI);



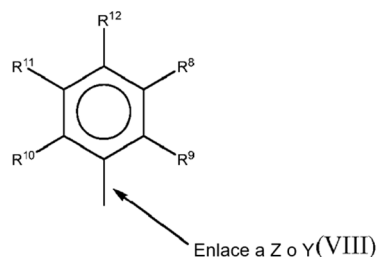
(VII),

En las fórmulas (VI) y (VII), M es un metal de transición del grupo 3 al 12 o un metal del grupo principal del grupo 13 o 14, un metal del grupo 4, 5 o 6. En muchos modos de realización, 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 diversos modos de realización, n es +3, +4 o +5. En muchos modos de realización, n es +4. El término 'm' representa la carga formal del ligando YZL o YZL', y es 0, -1, -2 o -3 en diversos modos de realización. En muchos modos de realización, 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 el grupo 14, tal como carbono, silicio o germanio. Y es un elemento del grupo 15, tal como nitrógeno o fósforo. En muchos modos de realización, Y es un elemento del grupo 15, tal como nitrógeno o fósforo. En muchos modos de realización, Z es nitrógeno. R¹ y R² son, independientemente, un grupo hidrocarburo de C_1 a C_{20} , un grupo que contiene heteroátomos que tiene hasta veinte átomos de carbono, silicio, germanio, estaño, plomo o fósforo. En muchos modos de realización, R¹ y R² son un grupo alquilo, arilo o aralquilo de C_2 a C_{20} , tal como un grupo alquilo de C_2 a C_{20} lineal, ramificado o cíclico, o un grupo hidrocarburo de C_2 a C_6 . R¹ y R² también pueden estar interconectados entre sí. R³ puede estar ausente o puede ser un grupo hidrocarburo, un hidrógeno, un halógeno, un grupo que contiene heteroátomos. En muchos modos de realización, R³ está ausente o un hidrógeno, un grupo alquilo lineal, cíclico o ramificado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono. R⁴ y R⁵ son independientemente un grupo alquilo, un grupo arilo, grupo arilo sustituido, un grupo alquilo cíclico, un grupo alquilo cíclico sustituido, un grupo aralquilo cíclico, un grupo aralquilo cíclico sustituido o sistema de anillos múltiples, que a menudo tienen hasta 20 átomos de carbono. En muchos modos de realización, R⁴ y R⁵ tienen entre 3 y 10 átomos de carbono, o son un grupo hidrocarburo de C_1 a C_{20} , un grupo arilo de C_1 a C_{20} o un grupo aralquilo de C_1 a C_{20} o un grupo que contiene heteroátomos. R⁴ y R⁵ pueden estar interconectados entre sí. R⁶ y R⁷ están/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 muchos modos de realización, R⁶ y R⁷ están ausentes. R* puede estar ausente, o puede ser un hidrógeno, un grupo que contiene átomos del grupo 14, un halógeno o un grupo que contiene heteroátomos.

Por "carga formal del ligando YZL o YZL'" se entiende la carga del ligando completo en ausencia del metal y los grupos salientes X. Por "R¹ y R² también pueden estar interconectados" se entiende que R¹ y R² pueden estar directamente unidos entre sí o pueden estar unidos entre sí a través de otros grupos. Por "R⁴ y R⁵ también pueden estar

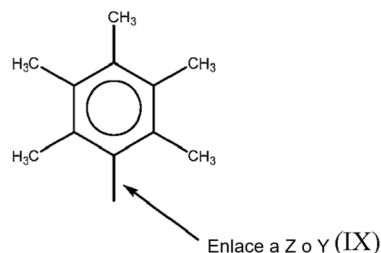
interconectados" se entiende que R^4 y R^5 pueden estar directamente unidos entre sí o pueden estar unidos entre sí a través de otros grupos. Un grupo alquilo puede ser radicales alquilo lineales, ramificados, radicales alqueno, radicales alquino, radicales cicloalquilo, radicales arilo, radicales acilo, radicales aroilo, radicales alcoxi, radicales arilo, radicales alquiltio, radicales dialquilamino, radicales alcoxycarbonilo, radicales ariloxycarbonilo, radicales carbamoilo, radicales alquil- o dialquil-carbamoilo, radicales aciloxi, 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 uno o más modos de realización, R^4 y R^5 son independientemente un grupo representado por la siguiente fórmula (VIII).



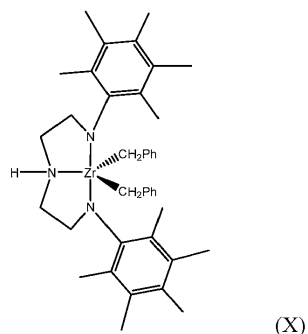
Cuando R^4 y R^5 son como la fórmula VII, de R^8 a R^{12} son cada uno independientemente hidrógeno, un grupo alquilo de C_1 a C_{40} , un haluro, un heteroátomo, un grupo que contiene heteroátomos que contiene hasta 40 átomos de carbono. En muchos modos de realización, de R^8 a R^{12} son un grupo alquilo lineal o ramificado de C_1 a C_{20} , tal como un grupo metilo, etilo, propilo o butilo. Dos cualesquiera de los grupos R pueden formar un grupo cíclico y/o un grupo heterocíclico. Los grupos cíclicos pueden ser aromáticos. En un modo de realización R^9 , R^{10} y R^{12} son independientemente un grupo metilo, etilo, propilo o butilo (incluyendo todos los isómeros). En otro modo de realización, R^9 , R^{10} y R^{12} son grupos metilo, y R^8 y R^{11} son hidrógeno.

En uno o más modos de realización, 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 muchos modos de realización, M es circonio. Cada uno de L , Y y Z puede ser un nitrógeno. Cada uno de R^1 y R^2 puede ser $-CH_2-CH_2-$. R^3 puede ser hidrógeno, y R^6 y R^7 pueden estar ausentes.

El compuesto catalizador que contiene un metal del grupo 15 se puede representar por la siguiente fórmula (X).



En la fórmula X, Ph representa fenilo. Los compuestos que contienen un metal del grupo 15 representativos y la preparación de los mismos pueden ser como se analiza y describe en las patentes de EE. UU. n.ºs 5.318.935; 5.889.128; 6.333.389; 6.271.325; y 6.689.847; las publicaciones de WO WO 99/01460; WO 98/46651; WO 2009/064404; WO 2009/064452; y WO 2009/064482; y los documentos EP 0 893 454; y EP 0 894 005.

Catalizadores de metales de transición

Algunos catalizadores de metales de transición de tipo convencional se pueden soportar sobre los soportes de catalizador alternativos descritos en el presente documento. Los catalizadores de metales de transición de tipo

convencional son aquellos catalizadores de Ziegler-Natta tradicionales que son bien conocidos en la técnica. Los compuestos catalizadores de Ziegler-Natta ilustrativos se divulgan en Ziegler Catalysts 363-386 (G. Fink, R. Mulhaupt y H.H. Brintzinger, eds., Springer-Verlag 1995); o en los documentos EP 103 120; EP 102 503; EP 0 231 102; EP 0 703 246; RE 33.683; US 4.302.565; US 5.518.973; US 5.525.678; US 5.288.933; US 5.290.745; US 5.093.415; y US 6.562.905. Los ejemplos de dichos catalizadores incluyen aquellos que incluyen óxidos, alcóxidos y haluros de metales de transición del grupo 4, 5 o 6, u óxidos, alcóxidos y compuestos de haluro de titanio, circonio o vanadio; opcionalmente en combinación con un compuesto de magnesio, donadores de electrones internos o externos (alcoholes, éteres, siloxanos, etc.), alquilos y haluros de alquilo de aluminio o boro, y soportes de óxidos inorgánicos.

Estos catalizadores de metales de transición de tipo convencional se pueden representar por la fórmula: MR_x , donde M es un metal de los grupos de 3 a 17, o un metal de los grupos de 4 a 6, o un metal del grupo 4, o titanio; R es un halógeno o un grupo hidrocarbilo; y x es la valencia del metal M. Los ejemplos de R incluyen alcoxi, fenoxi, bromuro, cloruro y fluoruro. Los ejemplos de catalizadores de metales de transición de tipo convencional donde M es titanio incluyen $TiCl_4$, $TiBr_4$, $Ti(OC_2H_5)_3Cl$, $Ti(OC_2H_5)Cl_3$, $Ti(OC_4H_9)_3Cl$, $Ti(OC_3H_7)_2Cl_2$, $Ti(OC_2H_5)_2Br_2$, $TiCl_3/AlCl_3$ y $Ti(OC_2H_5)_3Cl_3$.

Se pueden usar catalizadores derivados de Mg/Ti/Cl/THF (tetrahidrofurano). Un ejemplo del procedimiento de preparación general de un catalizador de este tipo incluye lo siguiente: disolver $TiCl_4$ en THF, reducir el compuesto a $TiCl_3$ usando Mg, añadir $MgCl_2$ y retirar el disolvente. Los ejemplos específicos de otros catalizadores de metales de transición de tipo convencional se analizan con más detalle en las patentes de EE. UU. n.ºs 4.115.639; 4.077.904; 4.482.687; 4.564.605; 4.721.763; 4.879.359; y 4.960.741. Los compuestos catalizadores de metales de transición de tipo convencional en base a complejos donadores de electrones de magnesio/titanio se describen, por ejemplo, en las patentes de EE. UU. n.ºs 4.302.565 y 4.302.566.

Soporte de catalizador

Como se usa en el presente documento, los términos soporte o soporte de catalizador se refieren a cualquier material de soporte, incluyendo un material de soporte poroso, tal como talco, óxidos inorgánicos y cloruros inorgánicos. En general, los soportes de catalizador son materiales en partículas que soportan el compuesto catalizador y los activadores durante la reacción. Los compuestos catalizadores en la alimentación del catalizador se pueden soportar sobre los mismos soportes conjuntamente con el activador, o se puede usar el activador sin soporte, o se puede depositar sobre un soporte diferente de los compuestos catalizadores de sitio único, o cualquier combinación de los mismos. Esto se puede lograr por cualquier técnica comúnmente usada en la técnica. Existen otros procedimientos diversos en la técnica para soportar un compuesto catalizador de sitio único. Por ejemplo, el compuesto catalizador de sitio único puede contener un ligando unido a polímero como se describe, por ejemplo, en las patentes de EE. UU. n.ºs 5.473.202 y 5.770.755. Los compuestos catalizadores de sitio único se pueden secar por pulverización como se describe, por ejemplo, en la patente de EE. UU. n.º 5.648.310. El soporte usado con el compuesto catalizador de sitio único se puede funcionalizar, 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 de EE. UU. n.º 5.688.880.

El soporte puede ser o incluir uno o más óxidos inorgánicos, por ejemplo, elementos del grupo 2, 3, 4, 5, 13 o 14. El óxido inorgánico puede incluir, pero no está limitado a, sílice, alúmina, óxido de titanio, óxido de circonio, óxido de boro, óxido de cinc, hidróxido de magnesio o cualquier combinación de los mismos. Las combinaciones ilustrativas de óxidos inorgánicos pueden incluir, pero no están limitadas a, alúmina-sílice, sílice-óxido de titanio, alúmina-sílice-óxido de titanio, alúmina-óxido de circonio, alúmina-óxido de titanio y similares. El soporte puede ser o incluir alúmina, sílice o una combinación de los mismos. En un modo de realización descrito en el presente documento, el soporte es sílice.

Los soportes de sílice disponibles comercialmente adecuados pueden incluir, pero no están limitados a, ES70 y ES70W, disponibles de PQ Corporation, Davison 955 y Davison 2408, disponibles de la división Grace-Davison de Grace Chemical Co. Los soportes de sílice-alúmina disponibles comercialmente adecuados pueden incluir, pero no se limitan a, SIRAL® 20, SIRAL® 28M, SIRAL® 30 y SIRAL® 40, disponibles de SASOL®. Los soportes adecuados también incluyen sílice pirogénica CAB-O-SIL disponible de Cabot Corporation o geles de sílice en aerosol. En general, los soportes de catalizadores que comprenden geles de sílice con activadores, tales como metilaluminoxanos (MAO), se usan en los sistemas de ajuste descritos, puesto que estos soportes pueden funcionar mejor para cosoportar catalizadores transportados en solución. En un modo de realización descrito en el presente documento, el soporte es ES70.

Los soportes de catalizador adecuados se analizan y describen en Haltky, Chem. Rev. (2000), 100, 1347 1376 y Fink *et al.*, Chem. Rev. (2000), 100, 1377 1390, las patentes de EE. UU. n.ºs: 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.

Adhesión de nanopartículas al soporte de catalizador

En el presente documento se describe un diagrama de flujo del proceso de un procedimiento 100 para formar un soporte de catalizador fluido. Las nanopartículas se pueden adherir al soporte de catalizador a través de un

procedimiento de ajuste del pH. El procedimiento comienza en el bloque 102 con la formación de una suspensión uniforme de soporte de catalizador sólido con un tamaño de partícula promedio de entre 2 a 200 μm (micrómetros) en un líquido. El líquido puede ser un disolvente prótico o una mezcla de disolventes con un pH entre aproximadamente 4,5 y aproximadamente 7,5. La concentración del soporte de catalizador en el disolvente puede estar entre de aproximadamente un 0,5 % en peso a aproximadamente un 50 % en peso.

Como se analiza en el presente documento, el soporte de catalizador puede ser cualquier número de óxidos inorgánicos, entre otros materiales, que tengan un área superficial alta. Por ejemplo, el soporte de catalizador puede incluir alúmina, dióxido de torio, sílice y óxido de circonio, así como cualquier mezcla de los mismos. También se pueden usar otros soportes inorgánicos.

Se puede usar cualquier número de disolventes próticos, incluyendo, por ejemplo, agua, metanol y etanol, entre otros. Un disolvente prótico adecuado presentará enlaces de hidrógeno y tendrá hidrógeno ácido, aunque puede ser un ácido muy débil. Además, el disolvente debe estabilizar los iones, por ejemplo, los cationes por pares de electrones libres no compartidos o los aniones por enlaces de hidrógeno.

En el bloque 104, se aplica a la suspensión una tensión de cizallamiento de entre aproximadamente 100 y aproximadamente 5000 kPa. Se puede usar cualquier número de técnicas para aplicar la tensión de cizallamiento a la suspensión, incluyendo, por ejemplo, mezcla mecánica, ultrasonidos, un bucle de mezcla con mezcladores estáticos internos o cualquier número de otras técnicas.

En el bloque 106, se ajusta el pH de la suspensión a un valor entre aproximadamente 8 y aproximadamente 11 usando una base que no contiene azufre. Una base adecuada se puede disolver completamente en el disolvente prótico, tal como hidróxido de amonio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, aminas orgánicas y sus mezclas, entre otros.

En el bloque 108, se añaden nanopartículas a la suspensión sometido a tensión de cizallamiento, mientras se continúa aplicando la tensión de cizallamiento. Las nanopartículas se pueden añadir en una proporción en peso de las nanopartículas con respecto al soporte de catalizador de entre aproximadamente 1:100 y aproximadamente 20:100. Las nanopartículas pueden tener cualquier número de conformaciones, incluyendo, por ejemplo, esferas, placas y fibras, entre otras. Las nanopartículas se pueden preparar a partir de cualquier número de materiales, incluyendo óxidos de metales/metales de transición, por ejemplo, sílice, alúmina, óxido de circonio, dióxido de titanio, negro de carbón u otras partículas conductoras, y similares. Las mezclas se pueden usar para obtener ganancias de propiedades adicionales, por ejemplo, combinando nanopartículas de sílice con nanopartículas de negro de carbono conductoras.

En el bloque 110, se ajusta el pH de la suspensión a un valor entre aproximadamente 4,0 y aproximadamente 7,0. El ajuste del pH se realiza por la adición de un ácido que no tiene átomos de azufre.

Durante el ajuste del pH, se continúa mezclando, manteniendo la tasa de cizallamiento entre aproximadamente 100 kPa y aproximadamente 5000 kPa.

En el bloque 112, se continúa mezclando durante un período de tiempo de aproximadamente 5 minutos a aproximadamente 60 minutos. En el bloque 114, se separa un sólido de la suspensión, por ejemplo, por evaporación al vacío, filtración, filtración al vacío, separación ciclónica o similares.

En el bloque 116, se lava el sólido con un disolvente o una mezcla de disolventes, tal como el disolvente prótico descrito con respecto al bloque 102, que tiene un valor de pH de entre aproximadamente 4,5 y aproximadamente 7,5. En el bloque 118, se seca el sólido siguiendo procedimientos en general conocidos para secar soportes de catalizadores. Además, el mismo procedimiento de activación usado en general para los catalizadores sólidos se puede usar en los modos de realización.

Una vez que el soporte de catalizador sólido se seca y activa, se puede preparar un catalizador de polimerización utilizando el soporte de catalizador. Los catalizadores que se pueden soportar sobre los soportes de catalizadores descritos en el presente documento incluyen catalizadores de Ziegler-Natta, catalizadores de cromo, catalizadores de metaloceno, catalizadores de sitio único distintos de metaloceno, catalizadores de tierras raras y cualquier número de otros tipos de catalizadores soportados.

Adhesión de nanopartículas al soporte de catalizador en una reacción sol-gel

Las técnicas de nanorrecubrimiento no se limitan a una reacción ácido/base. En otro modo de realización, las nanopartículas se pueden adherir al soporte de catalizador por un procedimiento de reacción sol-gel.

En el presente documento se describe un diagrama de flujo de proceso de un procedimiento 200 para preparar un soporte de catalizador usando una reacción sol-gel. El procedimiento 200 comienza en el bloque 202 con la formación de una suspensión de nanopartículas en un disolvente. Las nanopartículas pueden tener un tamaño de partícula promedio entre aproximadamente 2 nanómetros y aproximadamente 200 nanómetros, e incluyen los aglomerados de nanopartículas en el mismo intervalo de tamaños. La concentración de las nanopartículas en el disolvente puede estar entre aproximadamente un 1 % en peso y aproximadamente un 50 % en peso. Las nanopartículas pueden tener cualquier número de conformaciones, incluyendo esferas, placas y fibras, entre otras. Las nanopartículas se pueden

preparar de sílice, alúmina, dióxido de titanio, negro de carbón y similares. Los disolventes que se pueden usar para el procedimiento incluyen, por ejemplo, alcohol, THF, formamida, dimetilformamida o dioxano y sus mezclas.

En el bloque 204, se añade un precursor de sílice orgánico a la suspensión. El precursor de sílice orgánico puede ser alcóxido de silicio, tal como monoalcóxido de silicio, dialcóxido de silicio, trialcóxido de silicio o tetraalcóxido de silicio.

- 5 En el bloque 206, se añade agua a la suspensión. La cantidad de agua usada puede ser suficiente para llevar la proporción molar de agua con respecto a silicio en el precursor a entre aproximadamente 0,5:1 y aproximadamente 40:1

En el bloque 208, se añade un catalizador de reacción sol-gel a la suspensión. La cantidad de catalizador de reacción sol-gel puede ser suficiente para llevar la proporción molar de silicio en el precursor con respecto al catalizador a entre aproximadamente 20:1 y aproximadamente 1000:1. El catalizador de reacción sol-gel puede ser un ácido o bien una base. Por ejemplo, los catalizadores ácidos pueden incluir HNO_3 o ácidos orgánicos, entre otros. Las bases que se pueden usar incluyen NH_4OH y aminas orgánicas, entre otros.

- 10

En el bloque 210, se mezcla la suspensión bajo una tensión de cizallamiento de entre aproximadamente 100 kPa y aproximadamente 5000 kPa. La mezcla se puede realizar por un mezclador, un baño de ultrasonidos, un bucle de mezcla o cualquier otra técnica adecuada. La mezcla se puede realizar durante un período de tiempo de entre aproximadamente 5 minutos y aproximadamente 720 minutos, a una temperatura de entre aproximadamente 20 °C a aproximadamente 60 °C.

- 15

En el bloque 212, se añade un soporte de catalizador a la suspensión durante la mezcla. El soporte de catalizador puede tener un tamaño de partícula promedio de entre aproximadamente 2 μm (micrómetros) y aproximadamente 200 μm (micrómetros). La cantidad de catalizador sólido añadido puede ser suficiente para llevar la proporción en peso de las nanopartículas con respecto al soporte de catalizador a entre aproximadamente 1:100 y aproximadamente 20:100. La concentración del soporte de catalizador en el disolvente puede estar entre aproximadamente un 1 % en peso y aproximadamente un 50 % en peso. El soporte de catalizador puede ser un óxido inorgánico que tiene una gran área superficial, tal como alúmina, sílice, dióxido de torio u óxido de circonio, entre otros, y mezclas de los mismos.

- 20

En el bloque 214, se continúa mezclando la suspensión durante un período de tiempo de aproximadamente 5 minutos a aproximadamente 720 minutos. La temperatura de la suspensión se puede mantener entre aproximadamente 20 °C y aproximadamente 60 °C, bajo la misma tensión de cizallamiento.

- 25

En el bloque 216, se separa un sólido de la suspensión. Esto se puede realizar usando evaporación al vacío, filtración, filtración al vacío, separación ciclónica o cualquier número de otras técnicas de separación.

En el bloque 218, se seca el sólido. Por ejemplo, esto puede incluir calentar el sólido a una temperatura de entre aproximadamente 300 °C y aproximadamente 800 °C durante un período de tiempo de entre aproximadamente 10 minutos y aproximadamente 60 minutos.

- 30

El soporte de catalizador generado se puede usar a continuación para soportar cualquier número de compuestos catalizadores. Por ejemplo, los catalizadores pueden incluir catalizadores de Ziegler-Natta, catalizadores de cromo, catalizadores de metaloceno, catalizadores de sitio único distintos de metaloceno, catalizadores de tierras raras y otro tipo de catalizadores.

- 35

Los catalizadores generados por los procedimientos descritos 100, 200 pueden proporcionar una dispersión de catalizador mejorada en el reactor, tasas de alimentación de catalizador más estables y una medición de la tasa de alimentación más exacta. Además, esto puede proporcionar un mejor control de alimentación de catalizador y la prevención de "puntos calientes" y la aglomeración de polímeros en reactores de poliolefina de lecho fluidizado. Cuando se emplean nanopartículas conductoras, tales como negros de carbón, la tecnología de recubrimiento de partículas también podría reducir el nivel de carga estática en el reactor y, por consiguiente, mejorar la operatividad del reactor, con la posible consecuencia de reducir o incluso eliminar el uso de auxiliar de continuidad (CA) o agente de control de estática. La tecnología se puede aplicar tanto a la alimentación de catalizador seco como a la alimentación de catalizador en suspensión.

- 40

Además, las técnicas descritas se pueden usar para mejorar la alimentación de aditivos de continuidad secos u otros aditivos. La mayoría de los aditivos secos son polvos cohesivos del grupo C con problemas de alimentación similares a los de los catalizadores secos.

- 45

En algunos modos de realización, las partículas conductoras se pueden adherir a las partículas de catalizador sin usar los procedimientos húmedos descritos anteriormente. En este caso, las fuerzas de atracción entre partículas pueden ser suficientes, usando una técnica de mezcla en seco para mezclar las nanopartículas con las partículas de catalizador.

- 50

La conductividad de un material se puede caracterizar por su conductividad volumétrica y su conductividad superficial. Cuando se trata de carga estática, se usa la conductividad superficial. Los materiales se dividen en diferentes categorías de acuerdo con su conductividad superficial. Un material se clasifica como conductor si la conductividad superficial es mayor que aproximadamente 10⁻⁵ S/m. Como se usa en el presente documento, S/m es una unidad que representa la conductividad superficial. Un material se clasifica como material de difusión estática si la conductividad

- 55

superficial está entre aproximadamente 10^{-9} y aproximadamente 10^{-5} S/m. Un material de difusión estática puede descargar estática rápidamente sin deteriorar el material cargado. Un material con una resistencia superficial que está entre aproximadamente 10^{-14} S/m y aproximadamente 10^{-9} S/m es un material antiestático que puede resistir la carga electrostática debida a la fricción. Por lo tanto, una superficie antiestática necesita tener una conductividad superficial mayor que aproximadamente 10^{-14} S/m. Las cargas electrostáticas se pueden disipar eficazmente al tener una superficie antiestática.

Se puede incorporar una amplia variedad de materiales eléctricamente conductores para hacer que un material sea antiestático. El material eléctricamente conductor se puede dividir en dos grandes grupos, conductores iónicos y conductores de electrones. En los conductores iónicos, la carga se transfiere por la difusión masiva de especies cargadas a través de un electrolito. Aquí, la resistividad de la capa antiestática depende de la temperatura y la humedad. La conductividad de un conductor de electrones es más estable. Los materiales eléctricamente conductores incluyen sales inorgánicas simples, soluciones de óxidos metálicos coloidales y negros de carbón conductores, entre otros. Los ejemplos de partículas de óxido de metal coloidal incluyen sílice, pentóxido de antimonio, alúmina, óxido de titanio, óxido estannico, óxido de circonio. La conductividad volumétrica del negro de carbón para aplicaciones antiestáticas es en general mayor que 1 S/m.

En un modo de realización, las nanopartículas conductoras se pueden adherir a las partículas de catalizador por interacciones entre partículas de campo cercano. Cuando las dos partículas se acercan, la interacción partícula-partícula se puede describir por un potencial de carga atractivo, que tiene una componente de campo cercano y una componente de campo lejano. Las fuerzas de atracción de campo cercano incluyen la gravedad y la atracción de carga. La fuerza de campo lejano proviene principalmente de la energía térmica. Cuando una partícula está cerca de una distancia crítica de otra partícula, por ejemplo, dentro de aproximadamente 10 nm, dos partículas se adherirán entre sí debido a la energía de atracción, que es demasiado alta para que las partículas se separen después por la fuerza de cizallamiento normal.

Activador o cocatalizador

Como se usa en el presente documento, el término "activador" se puede referir a cualquier compuesto o combinación de compuestos, soportados o no soportados, que pueden activar un compuesto o componente de catalizador de sitio único, tal como creando una especie catiónica del componente de catalizador. Por ejemplo, esto puede incluir la extracción de al menos un grupo saliente (el grupo "X" en los compuestos catalizadores de sitio único descritos en el presente documento) del centro metálico del componente/compuesto catalizador de sitio único. El activador también se puede denominar "cocatalizador".

Por ejemplo, el activador puede incluir un ácido de Lewis o un activador iónico no coordinante o un activador ionizante, o cualquier otro compuesto que incluya bases de Lewis, alquilos de aluminio y/o cocatalizadores de tipo convencional. Los activadores ilustrativos pueden incluir, pero no se limitan a, aluminóxano o aluminóxano modificado, y/o compuestos ionizantes, neutros o iónicos, tales como tri(n-butil)amonio-tetraquis(pentafluorofenil)boro, un precursor de metaloide de trisperfluorofenil-boro, un precursor de metaloide de trisperfluoronaftil-boro, o cualquier combinación de los mismos. Por ejemplo, los activadores pueden incluir metilaluminóxano ("MAO") y metilaluminóxano modificado ("MMAO").

Los aluminóxanos se pueden describir como compuestos oligoméricos de aluminio que tienen subunidades $-Al(R)-O-$, donde R es un grupo alquilo. Los ejemplos de aluminóxanos incluyen, pero no se limitan a, MAO, MMAO, etilaluminóxano, isobutilaluminóxano o combinaciones de los mismos. Los aluminóxanos se pueden producir por la hidrólisis del respectivo compuesto de trialquilaluminio. El MMAO se puede producir por hidrólisis de trimetilaluminio y un trialquilaluminio superior, tal como triisobutilaluminio. Los MMAO son en general más solubles en disolventes alifáticos y más estables durante el almacenamiento. Existe una variedad de procedimientos para preparar aluminóxano y aluminóxanos modificados, los ejemplos no limitantes pueden ser como se analiza y describe en las patentes de EE. UU. n.ºs 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 de WO WO 94/10180 y WO 99/15534.

En uno o más modos de realización, se puede usar un MAO visualmente claro. Por ejemplo, se puede filtrar un aluminóxano turbio o gelificado para producir un aluminóxano claro o se puede decantar un aluminóxano claro de una solución de aluminóxano turbia. En otro modo de realización se puede usar un aluminóxano turbio y/o gelificado. Otro aluminóxano puede incluir un metil-aluminóxano modificado ("MMAO") de tipo 3A (disponible comercialmente de Akzo Chemicals, Inc. bajo el nombre comercial metilaluminóxano modificado de tipo 3A, analizado y descrito en la patente de EE. UU. n.º 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 disponibles comercialmente pueden incluir las soluciones con un 10 % en peso y un 30 % en peso de MAO disponibles de Albemarle Corporation, de Baton Rouge, La.

Como se indica anteriormente, se pueden usar uno o más compuestos de órganoaluminio tales como uno o más compuestos de alquilaluminio solos o junto con los aluminóxanos. Por ejemplo, las especies de alquilaluminio que se pueden usar son etóxido de dietilaluminio, cloruro de dietilaluminio y/o hidruro de diisobutilaluminio. Los ejemplos de

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 de estática

En los procedimientos de producción de poliolefinas en fase gaseosa, como se divulga en el presente documento, puede ser deseable usar adicionalmente uno o más agentes de control de estática para ayudar a regular los niveles de estática en el reactor. Como se usa en el presente documento, un agente de control de estática es una composición química que, cuando se introduce en un reactor de lecho fluidizado, puede influir o impulsar la carga estática (negativa, positiva o cero) en el lecho fluidizado. El agente de control de estática específico usado puede depender de la naturaleza de la carga estática, y la elección del agente de control de estática puede variar dependiendo del polímero que se produzca y los compuestos catalizadores de sitio único que se usen. Por ejemplo, el uso de agentes de control de estática se describe en la patente europea n.º 0229368 y las patentes de EE. UU. n.ºs 4.803.251; 4.555.370; y 5.283.278, y las referencias citadas en las mismas.

Se pueden emplear agentes de control tales como estearato de aluminio. El agente de control de estática usado se puede seleccionar por su capacidad para recibir la carga estática en el lecho fluidizado sin afectar negativamente a la productividad. Otros agentes de control de estática adecuados también pueden incluir diestearato de aluminio, aminas etoxiladas y composiciones antiestáticas tales como las proporcionadas por Innospec Inc. bajo el nombre comercial OCTASTAT. Por ejemplo, OCTASTAT 2000 es una mezcla de un copolímero de polisulfona, una poliamina polimérica y ácido sulfónico oleosoluble.

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

Otros aditivos de continuidad útiles incluyen aditivos de etilenimina útiles en los modos de realización divulgados en el presente documento que 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 arborescentes). Pueden ser un homopolímero o copolímero de etilenimina o mezclas de los mismos (denominados de aquí en adelante polietileniminas). Aunque se pueden usar los polímeros lineales representados por la fórmula química $-[CH_2-CH_2-NH]-$ como polietilenimina, también se pueden usar materiales que tienen ramificaciones primarias, secundarias y terciarias.

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

Los aditivos de continuidad o los agentes de control de estática se pueden añadir al reactor en una cantidad que varía de 0,05 a 200 ppm, en base al peso de todas las alimentaciones al reactor, excluyendo el reciclado. En algunos modos de realización, el aditivo de continuidad se puede añadir en una cantidad que varía de 2 a 100 ppm, o en una cantidad que varía de 4 a 50 ppm.

Procedimiento de polimerización

El sistema de catalizador descrito en el presente documento se puede usar para polimerizar una o más olefinas para proporcionar uno o más productos poliméricos a partir de las mismas. Se puede usar cualquier procedimiento de polimerización adecuado, incluyendo, pero sin limitarse a, procedimientos de polimerización en fase gaseosa y en fase de suspensión. En diversos modos de realización, los polímeros de poliolefina se producen en un procedimiento de polimerización en fase gaseosa utilizando un reactor de lecho fluidizado.

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

Opcionalmente, una fracción de los gases recirculados se puede enfriar y comprimir para formar líquidos que incrementan la capacidad de retirada de calor de la corriente de gas circulante cuando se readmite en la zona de reacción. Eso se denomina funcionamiento en modo de condensación o funcionamiento en modo de supercondensación, dependiendo del nivel de condensados en el flujo de reciclado. La reposición de monómero gaseoso a la corriente de gas circulante puede ser a una tasa igual a la tasa a la que se extrae del reactor el producto de polímero en partículas y el monómero asociado con el mismo 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 pasar a la zona de reducción de velocidad donde se retiran algunas o la mayoría de las partículas arrastradas, por ejemplo, frenando y cayendo de nuevo a la zona de reacción. Si se desea, las partículas más finas y el polvo arrastrados se pueden retirar en un sistema de separación, tal como un ciclón y/o un filtro de partículas finas. El gas se puede hacer pasar a través de un intercambiador de calor donde se puede retirar al menos una parte del calor de polimerización. A continuación, el gas se puede comprimir en un compresor y devolverse a la zona de reacción. Los detalles adicionales del reactor y los medios para hacer funcionar el reactor se describen, por ejemplo, en las patentes de EE. UU. n.ºs 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.

El término "poliolefina" se refiere a polietileno, a polipropileno y al homopolímero y copolímero de alfa olefinas con un número de carbonos de 4-20. Los términos "polietileno" y "copolímero de polietileno" se refieren a un polímero que tiene al menos un 50 % en peso. % de unidades derivadas de etileno. En diversos modos de realización, el polietileno puede tener al menos un 70 % en peso de unidades derivadas de etileno, al menos un 80 % en peso de unidades derivadas de etileno, al menos un 90 % en peso de unidades derivadas de etileno, al menos un 95 % en peso de unidades derivadas de etileno o al menos un 100 % en peso de unidades derivadas de etileno. El polietileno puede, por tanto, ser un homopolímero o un copolímero, incluyendo un terpolímero, que tenga una o más de otras unidades monoméricas. Como se describe en el presente documento, 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 del procedimiento de lecho fluidizado puede ser superior a aproximadamente 30 °C, aproximadamente 40 °C, aproximadamente 50 °C, aproximadamente 90 °C, aproximadamente 100 °C, aproximadamente 110 °C o mayor. En general, para mantener la capacidad del reactor, la temperatura del reactor puede funcionar a la temperatura más alta viable teniendo en cuenta que se evita la sinterización o el reblandecimiento del producto de polímero dentro del reactor. Por tanto, el límite de temperatura superior en un modo de realización es la temperatura de fusión del copolímero de poliolefina producido en el reactor.

El reactor de polimerización en fase gaseosa puede producir de aproximadamente 10 kg de polímero por hora (25 lb/h) a aproximadamente 90.900 kg/h (200.000 libras/hora), o superior, y superior a aproximadamente 455 kg/h (1000 lb/h), superior a aproximadamente 4540 kg/h (10.000 lb/h), superior a aproximadamente 11.300 kg/h (25.000 lb/h), superior a aproximadamente 15.900 kg/h (35.000 lb/h) y superior a aproximadamente 22.700 kg/h (50.000 lb/h), y de aproximadamente 29.000 kg/h (65.000 lb/h) a aproximadamente 82.000 kg/h (181.000 lb/h).

Como se indica, también se puede usar un procedimiento de polimerización en suspensión en los modos de realización. Un procedimiento de polimerización en suspensión en general usa presiones en el intervalo de desde aproximadamente 101 kPa (1 atmósfera) a aproximadamente 6585 kPa (65 atmósferas) o superiores, y temperaturas en el intervalo de desde aproximadamente 0 °C a aproximadamente 120 °C, y más en particular de aproximadamente 30 °C a aproximadamente 100 °C. En una polimerización en suspensión, se puede formar una suspensión de polímero sólido en partículas en un medio diluyente de polimerización líquido al que se le puede añadir etileno, comonómeros e hidrógeno junto con el catalizador. La suspensión que incluye el diluyente se puede retirar intermitente o continuamente del reactor donde los componentes volátiles se separan del polímero y se reciclan, opcionalmente después de una destilación, al reactor. El diluyente líquido empleado en el medio de polimerización puede ser un alcano que tenga de 3 a 10 átomos de carbono, tal como, por ejemplo, un alcano ramificado.

Se puede usar gas hidrógeno 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). Se puede denominar "agente de terminación de cadena". Usando determinados sistemas de catalizadores, incrementar las concentraciones (presiones parciales) de hidrógeno puede incrementar el índice de flujo (FI) del copolímero de poliolefina generado. Por tanto, el índice de flujo se puede ver influido por la concentración de hidrógeno. La cantidad de hidrógeno en la polimerización se puede expresar como una proporción molar relativa al monómero polimerizable total, por ejemplo, etileno o una mezcla de etileno y hexeno o propileno.

Se puede ajustar la cantidad de hidrógeno usada en el procedimiento de polimerización para lograr el índice de flujo deseado de la resina de poliolefina final. Por ejemplo, la proporción molar de hidrógeno con respecto a monómero total (H_2 :monómero) puede ser superior a aproximadamente 0,0001, superior a aproximadamente 0,0005 o superior a aproximadamente 0,001. Además, la proporción molar de hidrógeno con respecto a monómero total (H_2 :monómero) puede ser inferior a 10, inferior a 5, inferior a 3 e inferior a 0,10. Un intervalo deseable para la proporción molar de hidrógeno con respecto a monómero puede incluir cualquier combinación de cualquier límite de proporción molar superior con cualquier límite de proporción molar inferior descrito en el presente documento. Expresado de otra forma, la cantidad de hidrógeno en el reactor en cualquier momento puede variar hasta aproximadamente 15.000 ppm, hasta aproximadamente 8000 ppm en otro modo de realización, hasta aproximadamente 3000 ppm, o entre aproximadamente 50 ppm y 5000 ppm, o entre aproximadamente 50 ppm y 2000 ppm en otro modo de realización. La cantidad de hidrógeno en el reactor puede variar desde un mínimo de aproximadamente 1 ppm, aproximadamente 50 ppmw 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 proporción de hidrógeno con respecto a monómero total (H_2 :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. Las presiones de uno o más reactores en un procedimiento de fase gaseosa (en una única etapa o bien en dos o más etapas) pueden variar de 690 kPa (100 psig) a 3790 kPa (550 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).

Se puede ajustar cualquier número de parámetros de procedimiento, incluyendo la manipulación de las concentraciones de hidrógeno o comonómero en el sistema de polimerización. Las concentraciones de reactivos en el reactor se pueden ajustar 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 procedimiento de polimerización, en el que el líquido recuperado o el gas recuperado se puede recuperar del polímero descargado del procedimiento de polimerización. Además, los parámetros de concentración que se pueden ajustar incluyen cambiar la temperatura de polimerización, cambiar la presión parcial de etileno en el procedimiento de polimerización, cambiar la proporción de etileno con respecto a comonómero en el procedimiento de polimerización, cambiar la proporción de activador con respecto a metal de transición en la secuencia de activación.

En un modo de realización se mide una propiedad de producto de polímero en línea y, en respuesta, se modifica la proporción de hidrógeno o comonómero con respecto al monómero. La propiedad de producto medida puede incluir el índice de flujo, el índice de fusión, la densidad, la MWD, el contenido de comonómero, la distribución de composición del producto de polímero y combinaciones de los mismos. En otro modo de realización, cuando se modifica la proporción de hidrógeno o comonómero con respecto a monómero, se modifica la tasa de introducción de la composición de catalizador al reactor, u otros parámetros de procedimiento, para mantener una tasa de producción deseada.

El producto polietileno puede tener una proporción de índice de fusión (MIR o I_{21}/I_2) que varía de aproximadamente 5 a aproximadamente 300, o de aproximadamente 10 a menos de aproximadamente 150, o de aproximadamente 15 a aproximadamente 50. El índice de flujo (FI, también llamado índice de fusión de alta carga, HLMI, o I_{21}) se puede medir de acuerdo con la norma ASTM D1238 (190 °C, 21,6 kg). El índice de fusión (MI , I_2) se puede medir de acuerdo con la norma ASTM D1238 (a 190 °C, 2,16 kg de peso).

La densidad se puede determinar de acuerdo con la norma ASTM D-792. La densidad se expresa en gramos por centímetro cúbico (g/cm^3) a menos que se indique de otro modo. El polietileno puede tener una densidad que varía de un mínimo de aproximadamente 0,89 g/cm^3 , aproximadamente 0,90 g/cm^3 , o de aproximadamente 0,91 g/cm^3 a un máximo de aproximadamente 0,95 g/cm^3 , aproximadamente 0,96 g/cm^3 o aproximadamente 0,97 g/cm^3 .

La poliolefina puede ser adecuada para artículos tales como películas, fibras, telas no tejidas y/o tejidas, artículos extrudidos y/o artículos moldeados. Los ejemplos de películas incluyen películas sopladas o coladas formadas por coextrusión o por laminación útiles como películas retráctiles, películas adhesivas, películas estirables, películas de sellado, películas orientadas, envoltorios para refrigerios, bolsas resistentes, bolsas para comestibles, envoltorios para alimentos horneados y congelados, envases médicos, revestimientos industriales, membranas, etc., en aplicaciones de contacto con alimentos y sin contacto con alimentos, películas y láminas agrícolas. Los ejemplos de fibras incluyen el hilado por fusión, el hilado por solución y las operaciones de fibra soplada por fusión para usar en forma tejida o no tejida para elaborar filtros, telas para pañales, productos de higiene, prendas médicas, geotextiles, etc. Los ejemplos de artículos extrudidos incluyen tubos, tubos médicos, recubrimientos de alambres y cables, tuberías, geomembranas y revestimientos de estanques. Los ejemplos de artículos moldeados incluyen construcciones de una única o múltiples capas en forma de frascos, botellas, artículos huecos grandes, recipientes rígidos para alimentos y juguetes, y similares.

Ejemplos

Se realizaron una serie de pruebas para recubrir "partículas huésped" con nanopartículas para ver si recubrir el soporte de catalizador mejoraba la fluidez de las partículas. Se realizaron otras pruebas para determinar si el recubrimiento permanecía intacto después de la calcinación y si el soporte de catalizador recubierto se podía usar para preparar un catalizador activo. Las "partículas huésped" usadas en el estudio fueron sílice SYLOPOL® 955, preparada por Grace Davison, Inc. También se seleccionaron nanopartículas de sílice Snowtex® ST-O, proporcionadas por Nissan Chemical, para las pruebas.

Procedimientos de medición de la fluidez

Los siguientes procedimientos se pueden emplear para medir cuantitativamente la fluidez de las muestras antes y después del recubrimiento de las nanopartículas. Cabe destacar que no todos los procedimientos se aplicaron a cada muestra.

- 5 Una medición de AOR (ángulo de reposo) determina el ángulo máximo en el que una partícula forma una pendiente autosostenible sin colapsar. Un AOR mayor indica un nivel relativamente mayor de cohesión. Se empleó un probador de AOR Geldart, disponible comercialmente por medio de Powder Research Ltd.

- 10 La medición de SBD (densidad aparente asentada, sin golpeteo) es la cantidad máxima de material que cabe en un espacio sin embalaje. Para determinados materiales, una SBD incrementada normalmente indica una mejora en la fluidez. La densidad aparente asentada es el peso de material por unidad de volumen, normalmente expresado en kilogramos por metro cúbico (libras por pie cúbico). La SBD se mide y calcula, por ejemplo, vertiendo una cantidad adecuada de resina para rebosar un cilindro de 400 centímetros cúbicos. El exceso de resina en la parte superior del cilindro se retira de inmediato tomando una regla y deslizándola por la parte superior del cilindro. Se pesa el cilindro lleno y se calcula el peso de resina en gramos. El peso de la resina se divide entre el volumen del cilindro y el resultado de la SBD se convierte en kilogramos de resina por metro cúbico (libras de resina por pie cúbico).

Se puede realizar una medida similar a la SBD en la que el cilindro se sacude mecánicamente durante la medición, por ejemplo, con golpeteo. El golpeteo asienta las partículas, incrementando la cantidad de material que puede contener el cilindro. El golpeteo se realiza lo suficiente de manera que un golpeteo adicional no incrementaría la lectura de la "SBD con golpeteo".

- 20 La SBD y la SBD con golpeteo se pueden usar para determinar la proporción de Hausner (HR), que es la proporción entre la SBD con golpeteo y la SBD sin golpeteo. Una HR menor puede indicar una mejor fluidez. Como punto de referencia, $HR > 1,25$ puede indicar un polvo con escasa fluidez.

Estudio de mejora de fluidez de catalizador por medio de "recubrimiento húmedo"

- 25 Se sometió a prueba la técnica de recubrimiento húmedo analizada como procedimiento 100 con respecto a la fig. 1 para determinar si se podían lograr mejoras en el flujo de catalizador. Los resultados se analizan en esta sección. Las nanopartículas seleccionadas para las pruebas fueron partículas de sílice de Snowtex® ST-O, proporcionadas por Nissan Chemical en una solución coloidal de sílice amorfa de aproximadamente un 20 % en peso de sílice en agua. La sílice en la solución tiene un tamaño promedio de aproximadamente 20 nm. El soporte de catalizador seleccionado para las pruebas fue sílice Davison 955 (llamada "muestra comparativa" en este trabajo), con un tamaño de partícula promedio de aproximadamente 40 μm (micrómetros), preparada por Grace. La solución de ácido acético e hidróxido de amonio (al 28 % en agua) se adquirió de Sigma Aldrich Co. y se usó como se recibió.

Detalles experimentales

- 35 Para comenzar, se cargaron 450 gramos de agua desionizada en un matraz y se agitó por una hélice mecánica. Se añadieron lentamente al agua 50 gramos de sílice 955 y se mezclaron durante 30 minutos bajo una tensión de cizallamiento de 1000 kPa. Mientras se mantenía la tensión de cizallamiento, se añadió gota a gota solución de hidróxido de amonio hasta que el valor de pH de la suspensión fue de aproximadamente 10. A continuación, se añadieron lentamente 14 gramos de Snowtex ST-O (es decir, ~5 % en peso de sílice 955) a la suspensión y se mezcló adicionalmente la mezcla durante 30 minutos. Después de esto, se añadió gota a gota ácido acético a la mezcla hasta que el valor de pH fue de aproximadamente 5,5. Se mezcló adicionalmente la mezcla durante 30 minutos. Después de esto, se dejó reposar la mezcla durante 30 minutos y se vertió el sobrenadante superior. A continuación, se lavó la mezcla dos veces con agua desionizada. A continuación, se puso la mezcla en un evaporador rotatorio donde se extrajo la mayor parte del agua. Se secó adicionalmente el polvo restante a 100-160 °C durante 3 días y se mantuvo en un desecador. Este material se identificó como "muestra 1".

- 45 Más tarde, se sometió la muestra 1 al procedimiento de calcinación en un pequeño dispositivo de lecho fluidizado a una temperatura menor a aproximadamente 875 °C, llamada muestra 2. El soporte de catalizador recubierto, muestra 2, se usó además para preparar un catalizador para garantizar que el catalizador era activo en presencia de las nanopartículas. El catalizador seleccionado fue bis(n-propil-ciclopentadienil)hafnio-dimetilo (HfP). Se añadió al soporte una solución de metilaluminoxano (MAO) y HfP en tolueno seco y se secó para formar el catalizador de polimerización, siguiendo procedimientos a escala de laboratorio en general conocidos. Las pruebas de polimerización realizadas posteriormente en un reactor de polimerización en autoclave a escala de laboratorio mostraron que la muestra 2 formó un catalizador activo, y los catalizadores preparados a partir de la muestra 2 y la muestra comparativa tienen la misma actividad catalizadora y dieron como resultado el mismo producto de polietileno bajo las mismas condiciones de reacción.

Evaluación de la fluidez

- 55 La muestra en polvo con nanorrecubrimiento, muestra 1, preparada por el procedimiento mencionado anteriormente, mostró una mejora significativa en la fluidez del polvo, medida por la proporción de Hausner (HR) y el ángulo de reposo (AOR).

Tabla 1. Comparación de fluidez de partículas de sílice con nanorrecubrimiento y sin recubrimiento.

	RH	AOR	SBD sin golpeteo (g/cc)	SBD con golpeteo (g/cc)	HR
Muestra de comparación (sílice 955, muestra comercial, del envase original, sin recubrimiento)	1,41	34,7°	0,220	0,310	1,41
Muestra 1 (sílice-955 con recubrimiento de nanopartículas)	1,23	28,9°	0,278	0,341	1,23
Muestra de comparación después de la calcinación			0,203	0,280	1,38
Muestra 2 (sílice-955 con recubrimiento de nanopartículas y después de calcinaciones)			0,295	0,352	1,20

Además, se midió la fluidez de la muestra 1 después de una ligera agitación de la muestra, por ejemplo, dando vueltas al frasco de muestra, agitando vigorosamente la muestra, golpeando suavemente el frasco de muestra y a continuación volteándola y golpeando suavemente de nuevo. Además, la muestra 1 se mantuvo almacenada en el laboratorio durante más de 2,5 años antes de realizar las calcinaciones. Estos resultados sugieren que la mejora de fluidez por el nanorrecubrimiento puede ser permanente.

Después de recubrir un pequeño porcentaje en peso de las nanopartículas, el catalizador sólido cohesivo, que era un polvo del grupo C de Geldart, muestra una fluidez mucho mejor, medida por una proporción de Hausner reducida y un ángulo de reposo (AOR) disminuido. Por tanto, el catalizador sólido comenzó a fluir como un polvo del grupo A de Geldart. El recubrimiento parece ser resistente, lo que hace que la mejora de la fluidez sea sostenible a través de operaciones adicionales.

Los beneficios de esta tecnología incluyen flujo de catalizador mejorado a una tasa de alimentación estable, medición de tasa exacta, mejor control de alimentación y prevención de "puntos calientes" y aglomeración en reactores de poliolefina de lecho fluidizado. También se podría mejorar la alimentación de aditivos de continuidad secos u otros aditivos, porque la mayoría de esos aditivos secos son polvos cohesivos del grupo C de Geldart que tienen problemas de alimentación como los que tienen los catalizadores secos.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de elaboración de un soporte de catalizador de poliolefina, que comprende:
 formar una suspensión de un soporte de catalizador en un líquido prótico que tenga un pH entre 4,5 y 7,5;
 aplicar una tensión de cizallamiento a la suspensión de entre 100 kPa y 5000 kPa;
 5 ajustar el pH de la suspensión a entre 8 y 11;
 añadir nanopartículas a la suspensión;
 ajustar el pH de la suspensión a entre 4 y 7;
 continuar la tensión de cizallamiento sobre la suspensión durante de 5 minutos a 60 minutos;
 separar un sólido de la suspensión;
 10 lavar el sólido con un disolvente que tenga un pH entre 4,5 y 7,5; y
 secar el sólido.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el soporte de catalizador de poliolefina obtenido contiene de un 0,5 % en peso a un 20 % en peso de las nanopartículas unidas sobre las superficies de las partículas.
3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que formar la suspensión del soporte de catalizador de poliolefina comprende añadir entre de un 1 % en peso a un 50 % en peso del soporte de catalizador de poliolefina al líquido prótico.
4. El procedimiento de la reivindicación 1, que comprende añadir las nanopartículas a la suspensión en una proporción en peso de nanopartículas con respecto al soporte de catalizador de poliolefina de entre 1:100 a 20:100.
5. Un catalizador de poliolefina que comprende:
 20 un soporte de catalizador de poliolefina preparado de acuerdo con el procedimiento de la reivindicación 1, en el que el soporte de catalizador tiene un tamaño de partícula promedio de 2 μm (micrómetros) a 200 μm (micrómetros);
 nanopartículas adheridas al soporte de catalizador de poliolefina, en las que las nanopartículas tienen un tamaño de partícula promedio de 2 a 200 nanómetros; y
 25 un catalizador de poliolefina soportado sobre el soporte de catalizador de poliolefina.
6. El catalizador de poliolefina de la reivindicación 5, en el que las nanopartículas comprenden alúmina, sílice, dióxido de titanio o cualquier combinación de los mismos.
7. El catalizador de poliolefina de la reivindicación 5, en el que las nanopartículas comprenden negro de carbón, nanopartículas conductoras o cualquier combinación de los mismos.
8. El catalizador de poliolefina de la reivindicación 5, en el que las nanopartículas comprenden esferas, placas, fibras o cualquier aglomeración de las mismas, o cualquier combinación de las mismas.
9. El catalizador de poliolefina de la reivindicación 5, en el que el catalizador de poliolefina comprende un catalizador de metaloceno, un catalizador de sitio único distinto de metaloceno, un catalizador de tipo Ziegler, un catalizador de cromo o cualquier combinación de los mismos.
10. Un procedimiento de polimerización en fase gaseosa que comprende poner en contacto al menos un monómero con:
 35 un catalizador de poliolefina que comprende un soporte de catalizador de poliolefina preparado de acuerdo con el procedimiento de la reivindicación 1, en el que el soporte de catalizador de poliolefina tiene un tamaño de partícula promedio de 2 μm (micrómetros) a 200 μm (micrómetros), y un catalizador de poliolefina soportado sobre el soporte de catalizador de poliolefina; y
 40 nanopartículas adheridas al soporte del catalizador de poliolefina en las que las nanopartículas tienen un tamaño de partícula promedio de 2 a 200 nanómetros.