

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 986 101**

51 Int. Cl.:

C08F 4/659 (2006.01)

C08F 4/64 (2006.01)

C08F 210/16 (2006.01)

C08F 4/6592 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.09.2017** **E 20214639 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.05.2024** **EP 3838929**

54 Título: **Catalizadores de polimerización biomodales**

30 Prioridad:

30.09.2016 US 201662402592 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
08.11.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

LYNN, TIMOTHY R. y
MURE, CLIFF R.

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 986 101 T3

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

DESCRIPCIÓN

Catalizadores de polimerización biomodales

5 Campo de la descripción

Las realizaciones de la presente descripción van dirigidas a catalizadores de polimerización bimodales, más específicamente, las realizaciones van dirigidas a catalizadores de polimerización bimodales que pueden utilizarse para formar polímeros bimodales.

El documento US-A-2006/036041 se refiere a una composición de polietileno bimodal de alta resistencia que tiene una densidad de 0,940 g/cc o más y un PDI global de 25 o más, comprendiendo la composición un componente de polietileno de alto peso molecular y un componente de polietileno de bajo peso molecular, donde la relación del peso molecular promedio en peso del componente de alto peso molecular al peso molecular promedio en peso del componente de bajo peso molecular es 30 o más; y las composiciones se pueden clasificar como un material PE 100 de tal manera que, según ISO 1167, una tubería formada a partir de la composición que se somete a resistencia interna de la tubería tiene una tensión extrapolada de 10 MPa o más cuando la curva de resistencia interna de la tubería se extrapola a 50 o 100 años según ISO 9080:2003(E).

El documento WO-A-2011/087520 se refiere a un sistema catalítico de polimerización que comprende un primer compuesto catalizador; y un segundo compuesto catalizador, donde el primer compuesto catalizador comprende un compuesto de bifenilfenol que esencialmente no tiene respuesta al hidrógeno.

El documento WO-A-2013/070602 se refiere a métodos que comprenden poner en contacto una o más olefinas con un sistema catalítico en un reactor de polimerización en condiciones suficientes para producir una poliolefina, donde el sistema catalítico comprende un primer compuesto catalizador de metaloceno que comprende un primer átomo de metal de transición, dos ligandos de ciclopentadienilo unidos al primer átomo de metal de transición y dos grupos salientes unidos al primer átomo de metal de transición, en los que al menos un grupo saliente se selecciona del grupo que consiste en un halofenoxi y un haloalcoxi; donde el primer compuesto catalizador de metaloceno tiene una productividad catalítica que es al menos un 20 % mayor que la de un compuesto catalizador de metaloceno comparativo usado para producir la misma poliolefina, donde el compuesto catalizador de metaloceno comparativo es el mismo que el primer compuesto catalizador de metaloceno salvo que ningún grupo saliente es un halofenoxi o un haloalcoxi.

Antecedentes

Pueden utilizarse polímeros para varios productos que incluyen películas y tuberías, entre otros. Los polímeros pueden formarse haciendo reaccionar uno o más tipos de monómero en una reacción de polimerización. Hay un enfoque continuo de la industria en el desarrollo de materiales y/o procesos nuevos y mejorados que puedan utilizarse para formar polímeros.

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

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

Generalmente se conoce en la técnica que la MWD de una poliolefina afecta a diferentes atributos de producto. Los polímeros que tienen una amplia distribución de peso molecular pueden tener propiedades físicas y/o mecánicas mejoradas, tales como rigidez, tenacidad, procesabilidad y resistencia al agrietamiento por estrés ambiental (ESCR), entre otros.

Para lograr estas propiedades, los polímeros bimodales se han vuelto cada vez más importantes en la industria de las poliolefinas, con una variedad de fabricantes que ofrecen productos de este tipo. Los polímeros bimodales se refieren generalmente a polímeros producidos utilizando dos o más tipos de catalizadores diferentes o dos o más entornos de reactor diferentes, de forma que los polímeros resultantes tienen una distribución de peso molecular bimodal que incluye típicamente un componente de bajo peso molecular y un componente de alto peso molecular (que tiene un peso molecular y/o un rango de pesos moleculares comparativamente más alto que el componente de bajo peso molecular). Mientras que la tecnología anterior se basaba en sistemas de dos reactores para generar

dicho material, los avances en el diseño de catalizadores y la tecnología de apoyo han permitido desarrollar sistemas de catalizadores bimetalicos de un solo reactor capaces de producir polietileno bimodal de alta densidad (HDPE). Estos sistemas son atractivos tanto desde el punto de vista del coste como de la facilidad de uso.

El control de estas propiedades se obtiene en su mayor parte mediante la elección del sistema catalizador. Por tanto, el diseño del catalizador es importante para producir polímeros que son atractivos desde un punto de vista comercial. Debido a las propiedades físicas mejoradas de los polímeros con las amplias distribuciones moleculares necesarias para los productos comercialmente deseables, existe la necesidad de técnicas y/o materiales controlados para formar copolímeros de polietileno que tengan una distribución de peso molecular deseable y/o que tengan una distribución deseada de comonomero entre un componente de polietileno de alto peso molecular y un componente de polietileno de bajo peso molecular de una composición de polietileno bimodal.

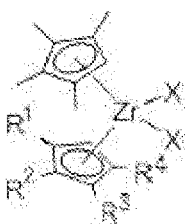
Breve descripción de los dibujos

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

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

Resumen

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



(Fórmula I)

donde R^4 es independientemente un grupo alquilo C_1 a C_{20} , arilo o aralquilo o un hidrógeno, donde R_3 es un grupo alquilo C_1 a C_{20} , arilo o aralquilo, y donde cada X es independientemente un haluro, grupo alquilo C_1 a C_{20} , aralquilo o hidrógeno, y donde: R^1 es un alquilo C_1 y R^2 es un alquilo C_3 .

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

La presente descripción proporciona métodos para producir polietileno bimodal, incluyendo los métodos polimerizar etileno en un único reactor en presencia de un sistema catalítico de polimerización bimodal para formar el polietileno bimodal, donde el sistema catalítico de polimerización bimodal incluye un catalizador de polimerización de olefinas no metaloceno y un catalizador de circonoceno de Fórmula I, como se describe en la presente descripción.

El sumario anterior de la presente descripción no pretende describir cada realización descrita o cada implementación de la presente descripción. La descripción que sigue ejemplifica más particularmente las realizaciones ilustrativas. En varios lugares a lo largo de la solicitud se proporcionan directrices mediante listas de ejemplos, ejemplos que pueden usarse en diversas combinaciones. En cada caso, la lista enumerada sirve sólo como un grupo representativo y no debe interpretarse como una lista exclusiva.

Descripción detallada

En la presente descripción se describen sistemas catalíticos de polimerización bimodales, composiciones de polietileno bimodal formadas mediante sistemas catalíticos de polimerización bimodales y métodos para producir polietileno bimodal que emplean sistemas catalíticos de polimerización bimodales. Los sistemas catalíticos de polimerización bimodales incluyen un catalizador de circonoceno de Fórmula I, como se describe en la presente descripción. En general, las presentes técnicas van dirigidas al catalizador de circonoceno de Fórmula I que mejora la economía de la polimerización

y proporciona las propiedades deseables del polímero. Por ejemplo, los sistemas catalíticos de polimerización bimodales que incluyen el catalizador de circonoceno de Fórmula I se emplean en un solo reactor para formar composiciones de polietileno bimodales que tienen propiedades deseables tales como una distribución de peso molecular deseable (por ejemplo, amplia) y/o que tienen una distribución deseada de comonomero entre un componente de polietileno de alto peso molecular y un componente de polietileno de bajo peso molecular de una composición de polietileno bimodal.

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

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

La Figura 1 ilustra un gráfico de distribución de peso molecular de polietileno bimodal del Ejemplo 1, Ejemplo 2 y Ejemplo comparativo 1, como se describe en la presente descripción. Como se ha mencionado, los polietilenos bimodales incluyen un componente de polietileno de alto peso molecular y un componente de polietileno de bajo peso molecular.

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

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

Compuestos catalíticos

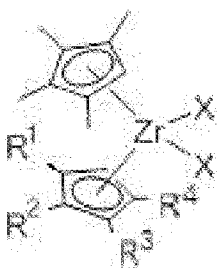
Compuestos catalíticos de circonoceno

Los catalizadores de circonoceno son un tipo de catalizador de metalloceno. Los compuestos catalizadores de metalloceno pueden incluir compuestos de “medio sándwich” y/o “sándwich completo” que tienen uno o más ligandos Cp (por ejemplo, ciclopentadienilo y ligandos isolobales al ciclopentadienilo) unidos a al menos un átomo de metal del grupo 3 al grupo 12, y uno o más grupos salientes unidos al al menos un átomo de metal. Tal como se utiliza en la presente descripción, toda la referencia a la tabla periódica de los elementos y grupos de la misma es la NEW NOTATION publicada en HAWLEY'S CONDENSED CHEMICAL DICTIONARY, decimotercera edición, John Wiley & Sons, Inc., (1997) (reproducida allí con permiso de la IUPAC), a menos que se haga referencia a la forma anterior de la IUPAC señalada con números romanos (que también aparecen en el mismo), o salvo que se indique lo contrario.

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

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

Como se ha mencionado, los sistemas catalíticos de polimerización bimodales pueden incluir un metalloceno, por ejemplo, el catalizador de circonoceno de la Fórmula I:



(Fórmula I)

donde R⁴ es independientemente un grupo alquilo C₁ a C₂₀, arilo o aralquilo o un hidrógeno, donde R³ es un grupo alquilo C₁ a C₂₀, arilo o aralquilo, y donde cada X es independientemente un haluro, grupo alquilo C₁ a C₂₀, grupo aralquilo o hidrógeno, y donde R¹ es un alquilo C₁ y R² es un alquilo C₃. Dicho de otra manera, R⁴ es independientemente un grupo alquilo C₁ a C₂₀, un grupo arilo C₆ a C₂₀ o aralquilo C₇ a C₂₀ o un hidrógeno. Además, en la Fórmula I se entiende que el ligando Cp 'superior' (opuesto al ligando Cp 'inferior' que incluye R¹, R², R³ y R⁴) ilustra cuatro grupos -CH₃ ("metilo").

Tal como se utiliza en la presente descripción, la expresión "sistema de catalizador" o "sistema de catalizador bimodal" incluye al menos un "componente catalizador" y al menos un "activador", ambos descritos más adelante en la presente descripción. El sistema catalizador también puede incluir otros componentes, tales como soportes, etc., y no se limita al componente de catalizador y/o activador solo o en combinación. El sistema de catalizador puede incluir cualquier número de componentes catalizadores en cualquier combinación descrita en la presente descripción, así como cualquier activador en cualquier combinación descrita en la presente descripción.

Tal como se utiliza en la presente descripción, la expresión "compuesto de catalizador" incluye cualquier compuesto que, una vez activado adecuadamente, sea capaz de catalizar la polimerización u oligomerización de olefinas.

Tal como se utiliza en la presente descripción, la expresión "grupo saliente" se refiere a una o más moléculas químicas unidas al centro metálico del componente catalizador que pueden sustraerse del componente catalizador mediante un activador, produciendo así la especie activa para la polimerización u oligomerización de olefinas.

Tal como se utiliza en la presente descripción, un "hidrocarbilo" incluye radicales alifáticos, cíclicos, olefínicos, acetilénicos y aromáticos (es decir, radicales de hidrocarburo) que comprenden hidrógeno y carbono deficientes en un hidrógeno. Un "hidrocarbilenio" es deficiente en dos hidrógenos.

Tal como se utiliza en la presente descripción, un "alquilo" incluye radicales parafínicos lineales, ramificados y cíclicos deficientes en un hidrógeno. Por tanto, por ejemplo, un grupo -CH₃ ("metilo") y un grupo CH₃CH₂- ("etilo") son ejemplos de alquilos.

Tal como se utiliza en la presente descripción, un "alqueno" incluye radicales olefínicos lineales, ramificados y cíclicos deficientes en un hidrógeno; los radicales alqueno incluyen radicales acetileno lineales, ramificados y cíclicos deficientes en un radical hidrógeno.

Tal como se utiliza en la presente descripción, los grupos "arilo" incluyen fenilo, naftilo, piridilo y otros radicales cuyas moléculas tienen la estructura de anillo característica de benceno, naftileno, fenantreno, antraceno, etc. Se entiende que un grupo "arilo" puede ser un grupo arilo de C₆ a C₂₀. Por ejemplo, una estructura aromática C₆H₅ es un "fenilo", una estructura aromática C₆H₄ 2- es un "fenileno". Un grupo "arilalquilo" es un grupo alquilo con un

grupo arilo colgante. Se entiende que un grupo “aralquilo” puede ser un grupo aralquilo de C₇ a C₂₀. Un “alquilarilo” es un grupo arilo que tiene uno o más grupos alquilo colgando del mismo.

5 Tal como se utiliza en la presente descripción, un “alquilenio” incluye radicales hidrocarbonados lineales, ramificados y cíclicos deficientes en dos hidrógenos. Por tanto, -CH₂- (“metileno”) y -CH₂CH₂- (“etileno”) son ejemplos de grupos alquilenio. Otros grupos deficientes en dos radicales de hidrógeno incluyen “arileno” y “alquilenileno”.

10 Tal como se utiliza en la presente descripción, el término “heteroátomo” incluye cualquier átomo distinto del carbono y el hidrógeno que pueda unirse al carbono, y en una realización se selecciona del grupo que consiste en B, Al, Si, Ge, N, P, O y S. Un “grupo que contiene heteroátomo” es un radical hidrocarbonado que contiene un heteroátomo y puede contener uno o más heteroátomos iguales o diferentes, y de 1 a 3 heteroátomos en una realización particular. Los ejemplos no limitativos de grupos que contienen heteroátomos incluyen radicales de iminas, aminas, óxidos, fosfinas, éteres, cetonas, oxoazolinas heterocíclicas, oxazolinas, tioéteres y similares.

15 Tal como se utiliza en la presente descripción, un “alquilcarboxilato”, “arilcarboxilato” y “alquilarilcarboxilato” es un alquilo, arilo y alquilarilo, respectivamente, que posee un grupo carboxilo en cualquier posición. Los ejemplos incluyen C₆H₅CH₂C(O)O⁻, CH₃C(O)O⁻, etc.

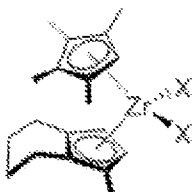
20 Tal como se utiliza en la presente descripción, un grupo aralquilo se define como un grupo arilo sustituido.

25 Tal como se utiliza en la presente descripción, el término “sustituido” significa que el grupo que sigue a dicho término posee al menos un resto en lugar de uno o más hidrógenos en cualquier posición, los restos se seleccionan entre grupos tales como radicales halógenos (especialmente Cl, F, Br), grupos hidroxilo, grupos carbonilo, grupos carboxilo, grupos amina, grupos fosfina, grupos alcoxi, grupos fenilo, grupos naftilo, grupos alquilo C₁ a C₂₀, grupos alquilenilo C₂ a C₁₀ y combinaciones de los mismos. Los ejemplos de alquilos y arilos sustituidos incluyen, pero no se limitan a, radicales acilo, radicales alquilamino, radicales alcoxilo, radicales ariloxilo, radicales alquiltio, radicales dialquilamino, radicales alcocarbonilo, radicales ariloxicarbonilo, radicales carbomoílo, radicales alquil- y dialquil-carbamoílo, radicales aciloxilo, radicales acilamino, radicales arilamino y combinaciones de los mismos.

30 R¹ es un alquilo C₁.

R² es un alquilo C₃ (por ejemplo, un alquilo C₃ lineal).

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

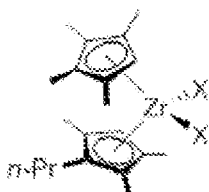


(Fórmula II)

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

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

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



(Fórmula III)

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

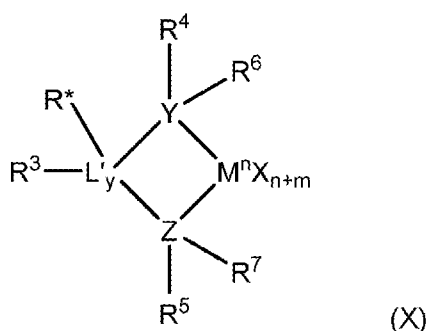
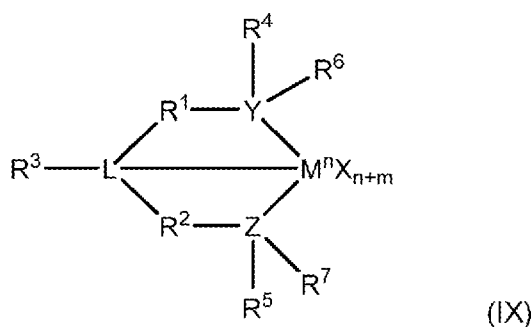
Como se ha mencionado, en diversas realizaciones, cada X puede ser independientemente un haluro, grupo alquilo C₁ a C₂₀, aralquilo o hidrógeno. Por ejemplo, en algunas realizaciones, cada X puede ser independientemente un alquilo C₁ a C₂₀ tal como un alquilo C₁ y/o un alquilo C₃, entre otras posibilidades.

Compuestos catalizadores de polimerización de olefinas no metalloceno

El catalizador de polimerización de olefinas no metalloceno puede ser un compuesto catalizador que contiene un metal del grupo 15. Es decir, el sistema catalítico de polimerización bimodal puede incluir uno o más compuestos catalíticos que contienen metales del grupo 15. Tal como se utiliza en la presente descripción, estos se denominan compuestos catalizadores de polimerización de olefinas no metalloceno. El compuesto que contiene metal del grupo 15 generalmente incluye un átomo de metal del grupo 3 a 14, un átomo de metal del grupo 3 a 7, o un átomo de metal del grupo 4 a 6. En muchas realizaciones, el compuesto que contiene metal del grupo 15 incluye un átomo de metal del grupo 4 unido a al menos un grupo saliente y también unido a al menos dos átomos del grupo 15, al menos uno de los cuales también está unido a un átomo del grupo 15 o 16 a través de otro grupo.

En una o más realizaciones, al menos uno de los átomos del grupo 15 también está unido a un átomo del grupo 15 o 16 a través de otro grupo que puede ser un grupo hidrocarbonado C₁ a C₂₀, un grupo que contiene heteroátomos, silicio, germanio, estaño, plomo o fósforo, en donde el átomo del grupo 15 o 16 también puede unirse a nada o a un hidrógeno, un grupo que contiene átomos del grupo 14, un halógeno o un grupo que contiene heteroátomos, y donde cada uno de los dos átomos del grupo 15 también está unido a un grupo cíclico y puede unirse opcionalmente a hidrógeno, un halógeno, un heteroátomo o un grupo hidrocarbilo, o un grupo que contiene heteroátomos.

Los compuestos de metal que contienen el grupo 15 pueden describirse más particularmente con las estructuras (IX) o (X):

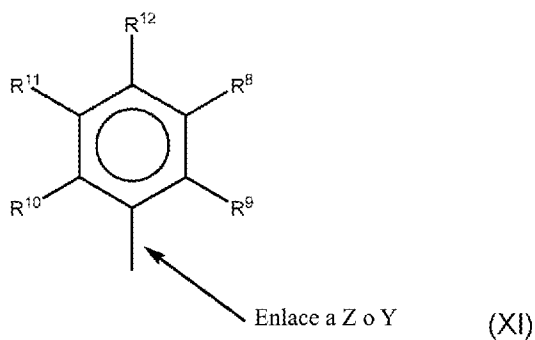


donde M es un metal de transición del grupo 3 a 12 o un metal del grupo 13 o 14 del grupo principal, un metal del grupo 4, 5 o 6. En muchas realizaciones, M es un metal del grupo 4, tal como circonio, titanio o hafnio. Cada X es independientemente un grupo saliente, tal como un grupo saliente aniónico. El grupo saliente puede incluir un hidrógeno, un grupo hidrocarbilo, un heteroátomo, un halógeno o un alquilo; y es 0 o 1 (cuando y es 0, el grupo L' está ausente). El término "n" es el estado de oxidación de M. En diversas realizaciones, n es +3, +4 o +5. En muchas realizaciones, n es +4. El término "m" representa la carga formal del ligando YZL o YZL', y es 0, -1, -2 o -3 en diversas realizaciones. En muchas realizaciones, m es -2. L es un elemento del grupo 15 o 16, tal como nitrógeno u oxígeno; L' es un elemento del grupo 15 o 16 o un grupo que contiene un átomo del grupo 14, tal como carbono, silicio o germanio. Y es un elemento del grupo 15, tal como nitrógeno o fósforo. En muchas realizaciones, Y es nitrógeno. Z es un elemento del grupo 15, tal como nitrógeno o fósforo. En muchas realizaciones, Z es nitrógeno. R¹ y R² son, independientemente, un grupo hidrocarburo C₁ a C₂₀, un grupo que contiene heteroátomo(s) que tiene hasta veinte átomos de carbono, silicio, germanio, estaño, plomo o fósforo. En muchas realizaciones, R¹ y R² son un grupo alquilo, arilo o aralquilo C₂ a C₂₀, tal como un grupo alquilo C₂ a C₂₀ lineal, ramificado o cíclico, o un grupo hidrocarburo C₂ a C₆. 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 heteroátomo(s). En muchas realizaciones, R³ está ausente, por ejemplo, si L es un oxígeno, o un hidrógeno, o 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, un grupo arilo sustituido, un grupo alquilo cíclico, un grupo alquilo cíclico sustituido, un grupo aralquilo cíclico, un grupo aralquilo cíclico sustituido o un sistema de anillos múltiples, a menudo de hasta 20 átomos de carbono. En muchas realizaciones, R⁴ y R⁵ tienen entre 3 y 10 átomos de carbono, o son un grupo hidrocarburo C₁ a C₂₀, un grupo arilo C₁ a C₂₀ o un grupo aralquilo C₁ a C₂₀, o un grupo que contiene heteroátomo(s). R⁴ y R⁵ se pueden interconectar entre sí. R⁶ y R⁷ son independientemente, ausentes, hidrógeno, un grupo alquilo, halógeno, heteroátomo o un grupo hidrocarburo, tal como un grupo alquilo lineal, cíclico o ramificado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono. En muchas realizaciones, 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 heteroátomo(s).

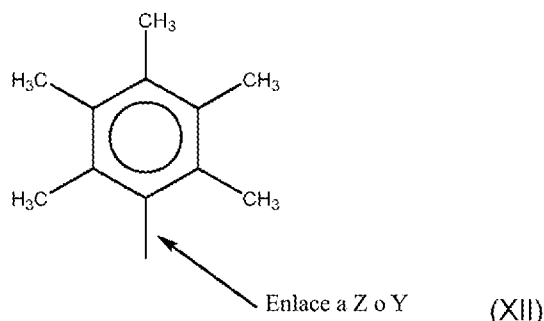
Por “carga formal del ligando YZL o YZL’”, se entiende la carga de todo el ligando sin el metal y los grupos salientes X. Por “R¹ y R² también pueden estar interconectados” se entiende que R¹ y R² pueden unirse directamente entre sí o pueden unirse entre sí a través de otros grupos. Por “R⁴ y R⁵ también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

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



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

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



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

Formas de catalizador

El sistema de catalizadores de polimerización bimodal puede incluir un componente catalizador en una suspensión, que puede tener un compuesto catalizador inicial y un componente catalizador en disolución añadido que se añade a

la suspensión. Generalmente, se soportará un catalizador de polimerización de olefinas no metaloceno en la suspensión inicial, dependiendo de la solubilidad. Sin embargo, en algunas realizaciones, la suspensión de componente catalizador inicial puede no tener catalizadores pero puede tener un activador o soporte. En este caso, pueden añadirse uno o más catalizadores en disolución a la suspensión para provocar que cada uno sea soportado.

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

La suspensión puede incluir uno o más activadores y soportes, y uno o más compuestos catalizadores. Por ejemplo, la suspensión puede incluir dos o más activadores (tales como alumoxano y un alumoxano modificado) y un compuesto catalizador, o la suspensión puede incluir un activador soportado y más de un compuesto catalizador. En una realización, la suspensión incluye un soporte, un activador y dos compuestos catalizadores. En otra realización, la suspensión incluye un soporte, un activador y dos compuestos catalizadores diferentes, que pueden añadirse a la suspensión por separado o en combinación. La suspensión, que contiene sílice y alumoxano, se puede poner en contacto con un compuesto catalítico, dejar reaccionar y, después de eso, la suspensión se pone en contacto con otro compuesto catalítico, por ejemplo, en un sistema de acabado.

La razón molar de metal en el activador respecto al metal en el compuesto catalítico en la suspensión puede ser de 1000:1 a 0,5:1, 300:1 a 1:1, o 150:1 a 1:1. La suspensión puede incluir un material de soporte que puede ser cualquier material portador particulado inerte conocido en la técnica, que incluye, pero no se limita a, sílice, sílice pirogénica, alúmina, arcilla, talco u otros materiales de soporte tales como se describen a continuación. En una realización, la suspensión contiene sílice y un activador, tal como metilaluminoxano ("MAO"), metilaluminoxano modificado ("MMAO"), según se analiza a continuación.

Pueden usarse uno o más diluyentes o portadores para facilitar la combinación de dos o más componentes cualesquiera del sistema catalítico en la suspensión o en la solución del catalizador de equilibrio. Por ejemplo, el compuesto catalizador de sitio único y el activador pueden combinarse juntos en presencia de tolueno u otra mezcla de hidrocarburos o hidrocarburos no reactivos para proporcionar la mezcla de catalizadores. Además de tolueno, otros diluyentes adecuados pueden incluir, pero no se limitan a, etilbenceno, xileno, pentano, hexano, heptano, octano, otros hidrocarburos o cualquier combinación de los mismos. El soporte, ya sea seco o mezclado con tolueno, puede añadirse a continuación a la mezcla de catalizadores o la mezcla de catalizador/activador puede añadirse al soporte.

El catalizador no se limita a una disposición en suspensión, ya que se puede fabricar un sistema catalizador mixto sobre un soporte y secarse. El sistema de catalizador seco se puede alimentar al reactor a continuación a través de un sistema de alimentación en seco.

Soporte

Tal como se utiliza en la presente descripción, los términos "soporte" y "portador" se usan indistintamente y se refieren a cualquier material de soporte, incluido un material de soporte poroso, tal como talco, óxidos inorgánicos y cloruros inorgánicos. El uno o más compuestos catalizadores de sitio único de la suspensión pueden estar soportados en los mismos o distintos soportes junto con el activador, o el activador puede usarse en forma no soportada, o puede depositarse en un soporte diferente de los compuestos catalizadores de sitio único, o cualquier combinación de los mismos. Esto puede lograrse mediante cualquier técnica comúnmente utilizada en la técnica. Existen diversos otros métodos en la técnica para soportar un compuesto catalítico de sitio único. Los compuestos catalizadores de sitio único de la suspensión se pueden secar por pulverización. El soporte usado con el compuesto catalizador de sitio único puede funcionalizarse, o se selecciona al menos un sustituyente o grupo saliente. El material de soporte puede ser cualquiera de los materiales de soporte convencionales.

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

Los materiales de soporte preferidos son óxidos inorgánicos que incluyen los óxidos metálicos del grupo 2, 3, 4, 5, 13 o 14. Los soportes preferidos incluyen sílice, sílice de pirólisis, alúmina (WO 99/60033), sílice-alúmina y mezclas de los mismos. Otros soportes útiles incluyen magnesita, titanita, circonita, cloruro de magnesio (patente US-5.965.477), montmorillonita (patente europea EP-B1 0 5 11 665), filosilicato, zeolitas, talco, arcillas (patente US-6.034.187) y similares. Además, pueden usarse combinaciones de estos materiales de soporte, por ejemplo, sílice-cromo, sílice-alúmina, sílice-titanita, y similares. Los materiales de soporte adicionales pueden incluir los polímeros acrílicos porosos descritos en EP 0 767 184 B1.

Otros materiales de soporte incluyen nanocompuestos, tal como se describe en el documento PCT WO 99/47598, aerogeles, tal como se describe en el documento WO 99/48605, esferulitas, tal como se describe en la patente US-5.972.510, y perlas poliméricas, tal como se describe en el documento WO 99/5031 1. Un ejemplo de un soporte adecuado es la sílice de pirólisis

disponible bajo el nombre comercial Cabosil™ TS-610, u otros soportes de la serie TS o TG, disponibles en Cabot Corporation. La sílice pirógena es típicamente una sílice con partículas de 7 a 30 nanómetros de tamaño, que se ha tratado con dimetilsilildicloruro de tal manera que la mayoría de los grupos hidroxilo de superficie estén protegidos.

Típicamente se prefiere que el material de soporte, preferiblemente un óxido inorgánico, tenga un área superficial en el intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 700 m²/g, un volumen de poro en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 4,0 cc/g y un tamaño de partículas promedio en el intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 500 µm. Más preferiblemente, el área superficial del material de soporte está en el intervalo de aproximadamente 50 a aproximadamente 500 m²/g, volumen de poro de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 3,5 cc/g y tamaño de partículas promedio de aproximadamente 10 a aproximadamente 200 µm. Más preferiblemente, el área superficial del material de soporte está en el intervalo de aproximadamente 100 a aproximadamente 400 m²/g, el volumen de poro de aproximadamente 0,8 a aproximadamente 3,0 cc/g y el tamaño de partículas promedio es de aproximadamente 5 a aproximadamente 100 µm. El tamaño de poro promedio del portador típicamente tiene un tamaño de poro en el intervalo de 1 a 100 nm (10 a 1000 Å), preferiblemente de 5 a aproximadamente 50 nm (50 a aproximadamente 500 Å), y lo más preferiblemente de 7,5 a aproximadamente 35 nm (75 a aproximadamente 350 Å).

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

En un método para formar un componente de una composición catalítica soportada, la cantidad de líquido en la que está presente el activador es inferior a cuatro veces el volumen de poro del material de soporte, más preferiblemente inferior a tres veces, incluso más preferiblemente inferior a dos veces; siendo los intervalos preferidos de 1,1 veces a 3,5 veces y, con máxima preferencia, en el intervalo de 1,2 a 3 veces. En una realización alternativa, la cantidad de líquido en la que está presente el activador es de una a menos de una vez el volumen de poros del material de soporte utilizado para formar el activador soportado. Los procedimientos para medir el volumen total de poros de un soporte poroso son bien conocidos en la técnica

Activador

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

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

Los aluminoxanos pueden describirse como compuestos de aluminio oligoméricos que tienen subunidades de -Al(R)-O-, donde R es un grupo alquilo. Los ejemplos de aluminoxanos incluyen, pero no se limitan a MAO, MMAO, etilaluminoxano, isobutilaluminoxano, o una combinación de los mismos. Los aluminoxanos pueden producirse mediante la hidrólisis del respectivo compuesto de trialquilaluminio. El MMAO puede producirse mediante la hidrólisis de trimetilaluminio y un trialquilaluminio superior, tal como triisobutilaluminio. Los MMAO son generalmente más solubles en disolventes alifáticos y más estables durante el almacenamiento. Hay una variedad de métodos para preparar aluminoxano y aluminoxanos modificados.

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

Disolución de componente catalizador

La disolución de componente catalizador puede incluir sólo un compuesto catalizador, tal como un circonoceno, o puede incluir un activador además del compuesto catalizador. La solución catalítica utilizada en el proceso de acabado puede prepararse disolviendo el compuesto catalítico y activadores opcionales en un disolvente líquido. El disolvente líquido puede ser un alcano, tal como un alcano C5 a C30, o un alcano C5 a C10. También se pueden usar alcanos cíclicos tales como ciclohexano y compuestos aromáticos tales como tolueno. Además, se puede usar aceite mineral como disolvente. La solución empleada debe ser líquida en las condiciones de alimentación del reactor de

polimerización, y relativamente inerte. En una realización, el líquido utilizado en la solución de compuesto catalítico es diferente del diluyente usado en la suspensión del componente catalizador. En otra realización, el líquido utilizado en la solución de compuesto catalítico es el mismo que el diluyente usado en la solución del componente catalizador.

Si la solución de catalizador incluye tanto activador como compuesto catalítico, la razón de metal en el activador respecto al metal en el compuesto catalítico en la solución puede ser de 1000:1 a 0,5:1, 300:1 a 1:1, o 150:1 a 1:1. En diversas realizaciones, el activador y el compuesto catalizador están presentes en la disolución en hasta aproximadamente el 90 % en peso, en hasta aproximadamente el 50 % en peso, en hasta aproximadamente el 20 % en peso, en hasta aproximadamente el 10 % en peso, en hasta aproximadamente el 5 % en peso, a menos del 1 % en peso, o entre 100 ppm y el 1 % en peso, basado en el peso del disolvente y el activador o compuesto catalizador.

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

En el procedimiento de polimerización, descrito a continuación, cualquiera de las disoluciones que contienen componentes catalizadores descritas anteriormente puede combinarse con cualquiera de la suspensión/suspensiones que contienen el componente catalizador descritas anteriormente. Además, se puede utilizar más de una solución de componente catalítico.

Aditivo de continuidad/agente de control estático

En los procedimientos de producción de polietileno en fase gaseosa puede ser deseable usar uno o más agentes de control estático para ayudar a regular los niveles estáticos en el reactor. Tal como se utiliza en la presente descripción, un agente de control estático es una composición química que, cuando se introduce en un reactor de lecho fluidizado, puede influir o impulsar la carga estática (negativamente, positivamente, o a cero) en el lecho fluidizado. El agente de control estático específico usado puede depender de la naturaleza de la carga estática, y la elección del agente de control estático puede variar dependiendo del polímero que se produce y los compuestos catalíticos de sitio único que se usan.

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

Los agentes de control mencionados anteriormente y otros agentes de control pueden emplearse solos o combinados como agente de control. Por ejemplo, la sal metálica de carboxilato puede combinarse con un agente de control que contiene amina (por ejemplo, una sal metálica de carboxilato con cualquier miembro de la familia que pertenece a la familia de productos KEMAMINE® (comercializado por Crompton Corporation) o ATMER® (comercializado por ICI Americas Inc.).

Otros aditivos de continuidad útiles incluyen aditivos de etilenimina útiles en las realizaciones descritas en la presente descripción pueden incluir polietileniminas que tienen la siguiente fórmula general: $(\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH})_n$, 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 (denominadas polietilenimina(s) a continuación). Aunque pueden usarse como polietilenimina polímeros lineales representados por la fórmula química $-\text{[CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH]}-$, también pueden usarse materiales que tienen ramificaciones primarias, secundarias y terciarias. La polietilenimina comercial puede ser un compuesto que tiene ramificaciones del polímero de etilenimina.

Las polietileniminas adecuadas están disponibles comercialmente de la empresa BASF Corporation bajo el nombre comercial Lupasol. Estos compuestos pueden prepararse como una amplia gama de pesos moleculares y actividades de productos. Los ejemplos de polietileniminas comerciales vendidas por la empresa BASF adecuadas para su uso en la presente invención incluyen, pero no se limitan a, Lupasol FG y Lupasol WF.

Otro aditivo de continuidad útil puede incluir una mezcla de diestearato de aluminio y un compuesto de tipo amina etoxilado, por ejemplo, IRGASTAT AS-990, comercializado por Huntsman (anteriormente Ciba Specialty Chemicals). La mezcla de diestearato de aluminio y compuesto de tipo amina etoxilado puede suspenderse en aceite mineral, por ejemplo, Hydrobrite 380. Por ejemplo, la mezcla de diestearato de aluminio y un compuesto de tipo amina etoxilado se puede suspender en aceite mineral para tener una concentración total de suspensión que varía de aproximadamente el 5 % en peso a aproximadamente el 50 % en peso o de aproximadamente el 10 % en peso a aproximadamente el 40 % en peso, o de aproximadamente el 15 % en peso a aproximadamente el 30 % en peso. Otros agentes de control estático y aditivos son aplicables.

El o los aditivo(s) de continuidad o el o los agente(s) de control estático pueden añadirse al reactor en una cantidad que varía de 0,05 a 200 ppm, basado en el peso de todas las alimentaciones al reactor, excluyendo el reciclaje. En

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

Reactor de polimerización en fase gaseosa

La Figura 2 es un esquema de un sistema reactor de fase gaseosa, que muestra la adición de un sistema catalítico de polimerización bimodal que incluye un catalizador de polimerización de olefinas no metaloceno y un catalizador de circonoceno. La suspensión del componente catalítico (por ejemplo, la suspensión del Ejemplo 1 y/o del Ejemplo 2), tal como las de preferiblemente una suspensión de aceite mineral que incluye al menos un soporte y al menos un activador, al menos un activador soportado y compuestos catalíticos opcionales, se puede colocar en un recipiente o recipiente catalítico (recipiente cat) 202. En una realización, el recipiente 202 de cat. es un tanque de reserva agitado diseñado para mantener homogénea la concentración de sólidos. Una solución de componente catalítico, preparada mezclando un disolvente y al menos un compuesto catalizador (por ejemplo, catalizador de polimerización de olefinas no metaloceno y/o catalizador de circonoceno) y/o activador, se coloca en otro recipiente, que puede denominarse un recipiente de compensación 204. La suspensión de componente catalizador luego puede combinarse en línea con la disolución de componente catalizador para formar una composición de catalizadores final. De manera similar, pueden añadirse activadores o compuestos catalizadores adicionales en línea. Por ejemplo, una segunda suspensión de catalizador que incluye un catalizador diferente puede introducirse desde un segundo recipiente de cat. Las dos suspensiones de catalizador pueden usarse como el sistema de catalizadores con o sin la adición de un catalizador en disolución desde el recipiente de ajuste.

La suspensión y la disolución del componente catalizador pueden mezclarse en línea. Por ejemplo, la disolución y la suspensión pueden mezclarse utilizando un mezclador estático 208 o un recipiente de agitación (no mostrado). El mezclado de la suspensión de componente catalizador y la disolución de componente catalizador debería ser lo suficientemente larga como para permitir que el compuesto catalizador en la disolución de componente catalizador se disperse en la suspensión de componente catalizador de manera que el componente catalizador, originalmente en la disolución, migre al activador soportado originalmente presente en la suspensión. La combinación forma una dispersión uniforme de compuestos catalizadores en el activador soportado que forma la composición de catalizadores. El período de tiempo que la suspensión y la disolución se ponen en contacto es típicamente de hasta aproximadamente 220 minutos, tal como de aproximadamente 1 a aproximadamente 60 minutos, de aproximadamente 5 a aproximadamente 40 minutos, o de aproximadamente 10 a aproximadamente 30 minutos.

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

En otra realización, se introduce una corriente de portador líquida en la combinación de la disolución y la suspensión que se mueve en una dirección hacia abajo. La mezcla de la disolución, la suspensión y la corriente de portador líquida se puede hacer pasar a través de una mezcladora o longitud de tubo para mezclar antes de ponerse en contacto con una corriente de portador gaseosa.

De manera similar, un comonomero 216, tal como hexeno, otra alfa-olefina o diolefina, puede añadirse en línea a la mezcla de la suspensión y la solución. La mezcla de suspensión/solución se hace pasar a continuación a través de un tubo de inyección 220 a un reactor 222. En algunas realizaciones, el tubo de inyección puede aerosolizar la mezcla de suspensión/disolución. Cualquier número de tamaños y configuraciones de tubos adecuados puede usarse para aerosolizar y/o inyectar la mezcla de suspensión/disolución.

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

Cuando se usa un catalizador de metaloceno u otro catalizador similar en el reactor de fase gaseosa, puede añadirse oxígeno o fluorobenceno al reactor 222 directamente o a la corriente 226 de gas para controlar la velocidad de polimerización. Por tanto, cuando se usa un catalizador de circonoceno de Fórmula I (que es sensible a oxígeno o fluorobenceno) en

combinación con otro catalizador (que no es sensible al oxígeno) en un reactor de fase gaseosa, puede usarse oxígeno para modificar la velocidad de polimerización de circonoceno en relación con la velocidad de polimerización del otro catalizador. La adición de agua o dióxido de carbono a los reactores de polimerización en fase gaseosa, por ejemplo, puede ser aplicable con fines similares. En una realización, la temperatura de contacto de la suspensión y la solución está en el intervalo de desde 0 °C hasta aproximadamente 80 °C, desde aproximadamente 0 °C hasta aproximadamente 60 °C, desde aproximadamente 10 °C hasta aproximadamente 50 °C, y desde aproximadamente 20 °C hasta aproximadamente 40 °C.

El ejemplo anterior no es limitativo, ya que pueden incluirse soluciones y suspensiones adicionales. Por ejemplo, una suspensión puede combinarse con dos o más disoluciones que tengan los mismos o diferentes compuestos catalizadores y/o activadores. De manera similar, la disolución puede combinarse con dos o más suspensiones que tengan cada una los mismos o diferentes soportes, y los mismos o diferentes compuestos catalizadores y/o activadores. De manera similar, dos o más suspensiones combinadas con dos o más disoluciones, preferiblemente en línea, donde las suspensiones comprenden cada una los mismos o diferentes soportes y pueden comprender los mismos o diferentes compuestos catalizadores y/o activadores y las disoluciones comprenden los mismos o diferentes compuestos catalizadores y/o activadores. Por ejemplo, la suspensión puede contener un activador soportado y dos compuestos catalizadores diferentes, y dos disoluciones que contienen cada una uno de los catalizadores en la suspensión, se combinan independientemente cada una, en línea, con la suspensión.

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

Tal como se describe en las realizaciones en la presente descripción, una selección apropiada de los catalizadores y las razones puede usarse para ajustar la MWD, la distribución de ramificaciones de cadena corta (SCBD) y la distribución de ramificaciones de cadena larga (LCBD) del polímero, por ejemplo, para proporcionar un polímero con una distribución ancha ortogonal de la composición (BOCD). Las MWD, SCBD y LCBD se controlarían combinando catalizadores con el peso molecular promedio en peso (Mw) apropiado, la incorporación de comonomeros y la formación de ramificaciones de cadena larga (LCB) en las condiciones de la polimerización. Por ejemplo, en diversas realizaciones, el peso molecular promedio en peso del componente de polietileno de bajo peso molecular puede ser de 5.000 a 35.000 y/o el peso molecular promedio en peso del componente de polietileno de alto peso molecular es de 400.000 a 700.000. Sin embargo, son posibles otros valores dependiendo de una aplicación prevista, etc.

El empleo de múltiples precatalizadores que están cosoportados en un único soporte mezclado con un activador, tal como un metilaluminoxano de sílice (SMAO), puede proporcionar una ventaja de coste fabricando el producto en un reactor en lugar de en múltiples reactores. Además, el uso de un único soporte también facilita el mezclado íntimo de los polímeros y ofrece una operatividad mejorada en relación con la preparación de una mezcla de polímeros de diferentes Mw y densidad independientemente de múltiples catalizadores en un único reactor. Tal como se utiliza en la presente descripción, un precatalizador es un compuesto catalizador antes de la exposición al activador.

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

Las propiedades del polímero de producto pueden controlarse ajustando la programación, la temperatura, las concentraciones y la secuencia del mezclado de la disolución, la suspensión y cualquier material opcional añadido (agentes de nucleación, compuestos catalizadores, activadores, etc.) descritos anteriormente. La MWD, el índice de fusión, la cantidad relativa de polímero producido por cada catalizador y otras propiedades del polímero producido también se pueden cambiar modificando los parámetros del proceso. Se puede ajustar cualquier número de parámetros del proceso, incluida la modificación de la concentración de hidrógeno en el sistema de polimerización, el cambio de la cantidad del primer catalizador en el sistema de polimerización, el cambio de la cantidad del segundo catalizador en el sistema de polimerización. Otros parámetros del procedimiento que pueden ajustarse incluyen cambiar la razón relativa del catalizador en el procedimiento de polimerización (y opcionalmente ajustar sus tasas de alimentación individuales para mantener una tasa de producción de polímero estacionaria o constante). Las concentraciones de reactivos en el reactor 222 pueden ajustarse cambiando la cantidad de líquido o gas que se extrae o purga del proceso, cambiando la cantidad y/o composición de un líquido recuperado y/o un gas recuperado devuelto al proceso de polimerización, donde el líquido recuperado o el gas recuperado pueden recuperarse del polímero descargado del proceso de polimerización. Otros parámetros de concentración que pueden ajustarse incluyen cambiar la temperatura de polimerización, cambiar la presión parcial de etileno en el proceso de polimerización, cambiar la razón de etileno a comonomero en el proceso de polimerización, cambiar la razón de activador a metal de transición en la secuencia de activación. Los parámetros

dependientes del tiempo pueden ajustarse, tales como cambiar las tasas de alimentación relativas de la suspensión o disolución, cambiar el tiempo de mezclado, la temperatura y/o el grado de mezclado de la suspensión y la disolución en línea, añadir diferentes tipos de compuestos activadores al procedimiento de polimerización, y añadir oxígeno o fluorobenceno u otro veneno para catalizador al procedimiento de polimerización. Cualquier combinación de estos ajustes puede usarse para controlar las propiedades del producto polimérico final.

En una realización, la MWD del producto polimérico se mide a intervalos regulares y uno de los parámetros de procedimiento anteriores, tales como la temperatura, la tasa de alimentación del compuesto catalizador, la razón de los dos o más catalizadores entre sí, la razón de comonomero con respecto a monómero, la presión parcial del monómero, y/o la concentración de hidrógeno, se altera para llevar la composición al nivel deseado, si es necesario. La MWD puede medirse mediante cromatografía de exclusión por tamaño (SEC), por ejemplo, cromatografía de permeación en gel (GPC), entre otras técnicas.

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

Procedimientos de polimerización

El sistema de catalizador de polimerización bimodal se puede usar para polimerizar una o más olefinas para proporcionar uno o más productos poliméricos a partir de las mismas. Se puede usar cualquier proceso de polimerización adecuado, incluyendo, pero sin limitarse a, procesos de polimerización de alta presión, solución, suspensión y/o fase gaseosa. En realizaciones que usan otras técnicas además de la polimerización en fase gaseosa, pueden usarse modificaciones a un sistema de adición de catalizador que son similares a las analizadas con respecto a la Figura 2. Por ejemplo, se puede usar un sistema de acabado para alimentar el catalizador a un reactor de suspensión en bucle para la producción de copolímero de polietileno.

Los términos “polietileno” y “copolímero de polietileno” se refieren a un polímero que tiene al menos el 50 % en peso de unidades derivadas de etileno. En diversas realizaciones, el polietileno puede tener al menos el 70 % en peso de unidades derivadas de etileno, al menos el 80 % en peso de unidades derivadas de etileno, al menos el 90 % en peso de unidades derivadas de etileno, o al menos el 95 % en peso de unidades derivadas de etileno. Los polímeros de polietileno descritos en la presente descripción son generalmente copolímeros, pero también pueden incluir terpolímeros, que tienen una o más de otras unidades monoméricas. Tal como se describe en la presente descripción, un polietileno puede incluir, por ejemplo, al menos una o más de otras olefinas o comonomeros. Los comonomeros adecuados pueden contener de 3 a 16 átomos de carbono, de 3 a 12 átomos de carbono, de 4 a 10 átomos de carbono y de 4 a 8 átomos de carbono. Los ejemplos de comonomeros incluyen, pero no se limitan a, propileno, 1-butenio, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 4-metilpent-1-eno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-hexadeceno y similares.

Con referencia nuevamente a la Figura 2, el reactor 222 de lecho fluidizado puede incluir una zona 232 de reacción y una zona 234 de reducción de velocidad. La zona 232 de reacción puede incluir un lecho 236 que incluye partículas de polímero en crecimiento, partículas de polímero formadas y una pequeña cantidad de partículas de catalizador fluidizadas por el flujo continuo del monómero gaseoso y el diluyente para eliminar el calor de polimerización a través de la zona de reacción. Opcionalmente, algunos de los gases recirculados 224 se pueden enfriar y comprimir para formar líquidos que aumentan la capacidad de eliminación de calor de la corriente de gas circulante cuando se readmite en la zona de reacción. Se puede determinar fácilmente una tasa adecuada de flujo de gas mediante experimentación. La presencia de monómero gaseoso a la corriente de gas circulante puede ser a una tasa igual a la tasa a la que el producto de polímero particulado y el monómero asociado con el mismo se retira del reactor y la composición del gas que pasa a través del reactor se puede ajustar para mantener una composición gaseosa esencialmente en estado estacionario dentro de la zona de reacción. El gas que sale de la zona 232 de reacción puede hacerse pasar a la zona 234 de reducción de velocidad donde las partículas arrastradas se eliminan, por ejemplo, ralentizando y cayendo nuevamente a la zona 232 de reacción. Si se desea, las partículas y el polvo más finos arrastrados se pueden eliminar en un sistema de separación, como un ciclón y/o un filtro de partículas finas. El gas 224 puede hacerse pasar a través de un intercambiador 240 de calor donde puede eliminarse al menos una parte del calor de polimerización. El gas puede entonces comprimirse en un compresor 242 y devolverse a la zona 232 de reacción. Son aplicables detalles adicionales del reactor y medios para operar el reactor 222.

La temperatura del reactor del proceso de lecho fluido puede ser mayor de aproximadamente 30 °C, aproximadamente 40 °C, aproximadamente 50 °C, aproximadamente 90 °C, aproximadamente 100 °C, aproximadamente 110 °C, aproximadamente 120 °C, aproximadamente 150 °C o superior. En general, la temperatura del reactor se opera a la

temperatura más alta factible teniendo en cuenta la temperatura de sinterización del producto polimérico dentro del reactor. Por lo tanto, el límite superior de temperatura en una realización es la temperatura de fusión del copolímero de polietileno producido en el reactor. Sin embargo, las temperaturas más altas pueden dar como resultado MWD más estrechas, que pueden mejorarse mediante la adición de otros catalizadores, como se describe en la presente descripción.

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

La cantidad de hidrógeno usada en el procedimiento de polimerización puede ser una cantidad necesaria para lograr el índice de flujo deseado del polímero de poliolefina final. Por ejemplo, la razón molar de hidrógeno con respecto a monómero total (H_2 :monómero) puede ser mayor de aproximadamente 0,0001, mayor de aproximadamente 0,0005 o mayor de aproximadamente 0,001. Además, la razón molar de hidrógeno con respecto a monómero total (H_2 :monómero) puede ser de menos de aproximadamente 10, menos de aproximadamente 5, menos de aproximadamente 3, y menos de aproximadamente 0,10. Un intervalo deseable para la relación molar de hidrógeno a monómero puede incluir cualquier combinación de cualquier límite de relación molar superior con cualquier límite de relación molar inferior descrito en la presente descripción. Expresado de otra manera, la cantidad de hidrógeno en el reactor en cualquier momento puede variar hasta aproximadamente 5000 ppm, hasta aproximadamente 4000 ppm en otra realización, hasta aproximadamente 3000 ppm, o entre aproximadamente 50 ppm y 5000 ppm, o entre aproximadamente 50 ppm y 2000 ppm en otra realización. La cantidad de hidrógeno en el reactor puede variar desde un mínimo de aproximadamente 1 ppm, aproximadamente 50 ppm, o aproximadamente 100 ppm hasta un máximo de aproximadamente 400 ppm, aproximadamente 800 ppm, aproximadamente 1.000 ppm, aproximadamente 1.500 ppm, o aproximadamente 2.000 ppm, basado en peso. Además, la razón 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. La una o más presiones del reactor en un proceso de fase gaseosa (ya sea una etapa única o dos o más etapas) pueden variar de 690 kPa (100 psig) a 3448 kPa (500 psig), en el intervalo de 1379 kPa (200 psig) a 2759 kPa (400 psig), o en el intervalo de 1724 kPa (250 psig) a 2414 kPa (350 psig).

El reactor de fase gaseosa puede ser capaz de producir de aproximadamente 10 kg de polímero por hora (25 lbs/h) a aproximadamente 90.900 kg/h (200.000 lbs/h), o más, y más de aproximadamente 455 kg/h (1.000 lbs/h), más de aproximadamente 4.540 kg/h (10.000 lbs/h), más de aproximadamente 11.300 kg/h (25.000 lbs/h), más de aproximadamente 15.900 kg/h (35.000 lbs/h), y más de aproximadamente 22.700 kg/h (50.000 lbs/h), y de aproximadamente 29.000 kg/h (65.000 lbs/h) a aproximadamente 45.500 kg/h (100.000 lbs/h).

Como se señaló, también se puede usar en las realizaciones un proceso de polimerización en suspensión. Un proceso de polimerización en suspensión usa generalmente presiones en el intervalo de desde aproximadamente 101 kPa (1 atmósfera) hasta aproximadamente 5.070 kPa (50 atmósferas) o mayor, y temperaturas en el intervalo de desde aproximadamente 0 °C hasta aproximadamente 120 °C, y más particularmente desde aproximadamente 30 °C hasta aproximadamente 100 °C. En una polimerización en suspensión, puede formarse una suspensión de polímero particulado sólido en un medio diluyente de polimerización líquido al que puede añadirse etileno, comonómeros e hidrógeno junto con el catalizador. La suspensión que incluye diluyente puede retirarse de manera intermitente o continua del reactor donde los componentes volátiles se separan del polímero y se reciclan, opcionalmente después de una destilación, al reactor. El diluyente líquido empleado en el medio de polimerización puede ser un alcano que tiene de 3 a 7 átomos de carbono, tal como, por ejemplo, un alcano ramificado. El medio empleado debería ser líquido en las condiciones de polimerización y relativamente inerte. Cuando se usa un medio de propano, el proceso debería funcionar por encima de la temperatura y presión críticas del diluyente de reacción. En una realización, puede emplearse un medio de hexano, isopentano o isobutano. La suspensión se puede hacer circular en un sistema de bucle continuo.

Se pueden usar varias pruebas para comparar resinas de diferentes fuentes, sistemas de catalizadores y fabricantes. Tales pruebas pueden incluir el índice de fluidez, índice de fluidez de alta carga, relación de índice de fluidez, densidad, hinchamiento, resistencia al agrietamiento por estrés ambiental y muchos otros. Los resultados de las pruebas ejecutadas en resinas realizadas en las realizaciones descritas en la presente descripción se presentan en la sección de ejemplos.

Tal como se usa en la presente descripción, Mn es peso molecular promedio en número, Mw es peso molecular promedio en peso, y Mz es peso molecular promedio en z, % en peso es porcentaje en peso, y % en mol es porcentaje molar.

Mw, Mn, Mz y Mw/Mn se determinan usando una cromatografía de permeación en gel de alta temperatura (Polymer Laboratories), equipada con un detector de índice de refracción diferencial (DRI). Se usan tres columnas PLgel 10 µm Mixed-B de Polymer Laboratories. La velocidad de flujo nominal es de 1,0 ml/min, y el volumen nominal de inyección es de 300 µl. Las diversas líneas de transferencia, columnas y refractómetro diferencial (el detector DRI) están contenidas en un horno mantenido a 160 °C. El disolvente para el experimento se prepara disolviendo 6 gramos de hidroxitolueno butilado como antioxidante en 4 litros de triclorobenceno (TCB) grado reactivo 1, 2, 4 de Aldrich. La mezcla de TCB se

filtra luego a través de un filtro de teflón de 0,1 µm. A continuación, el TCB se desgasifica con un desgasificador en línea antes de entrar en el instrumento GPC. Las disoluciones de polímero se preparan colocando polímero seco en viales de vidrio, añadiendo la cantidad deseada de TCB y calentando después la mezcla a 160 °C con agitación continua durante unas 2 horas. Todas las cantidades se miden gravimétricamente. La concentración de inyección es de desde 0,5 hasta 2,0 mg/ml, usándose concentraciones más bajas para muestras de mayor peso molecular. Antes de ejecutar cada muestra, se purga el detector DRI. La velocidad de flujo en el aparato se aumenta entonces hasta 1,0 ml/minuto, y se permite que el DRI se estabilice durante 8 horas antes de inyectar la primera muestra. El peso molecular se determina combinando la relación de calibración universal con la calibración de columna que se realiza con una serie de patrones de poliestireno monodisperso (PS). El MW se calcula en cada volumen de elución con la siguiente ecuación:

$$\log M_x = \frac{\log(K_x/K_{PS})}{a_x + 1} + \frac{a_{PS} + 1}{a_x + 1} \log M_{PS}$$

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

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

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

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

Se calcula la recuperación de masa a partir de la razón del área integrada de la cromatografía de concentración sobre el volumen de elución y la masa de inyección, que es igual a la concentración predeterminada multiplicada por el volumen del bucle de inyección.

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

El producto de polietileno puede tener una relación de índice de fusión (MIR o I_{21}/I_2) que varía desde aproximadamente 10 hasta menos de aproximadamente 300, o, en muchas realizaciones, desde aproximadamente 15 hasta aproximadamente 150. El índice de flujo (FI, HLMI o I_{21}) puede medirse según la norma ASTM D1238 (190 °C, 21,6 kg). El índice de fluidez (MI, I_2) puede medirse según la norma ASTM D1238 (a 190 °C, 2,16 kg de peso). El índice de fluidez (MI, I_5) se puede medir según ASTM D1238 (190 °C, 5 kg). Se puede medir otro índice de fluidez (MI, I_{21}) según ASTM D1238 (190 °C, 21,6 kg).

La densidad puede determinarse según la norma ASTM D-792. La densidad se expresa como gramos por centímetro cúbico (g/cm³) a menos que se indique lo contrario. El polietileno puede tener una densidad que varía entre un mínimo de aproximadamente 0,89 g/cm³, aproximadamente 0,90 g/cm³, o aproximadamente 0,91 g/cm³ y un máximo de aproximadamente 0,95 g/cm³, aproximadamente 0,96 g/cm³ o aproximadamente 0,97 g/cm³. El polietileno puede tener una densidad aparente, medida según ASTM D1895 método B, de aproximadamente 0,25 g/cm³ a aproximadamente 0,5 g/cm³. Por ejemplo, la densidad aparente del polietileno puede variar desde un mínimo de aproximadamente 0,30 g/cm³, aproximadamente 0,32 g/cm³, o aproximadamente 0,33 g/cm³ hasta un máximo de aproximadamente 0,40 g/cm³, aproximadamente 0,44 g/cm³, o aproximadamente 0,48 g/cm³. En algunas realizaciones, la composición de polietileno bimodal puede tener una densidad de 0,940 gramos/centímetros cúbicos o más.

El polietileno (por ejemplo, un HDPE) puede ser adecuado para artículos tales como películas, fibras, telas no tejidas y/o tejidas, artículos extruidos y/o artículos moldeados. Los ejemplos de películas incluyen películas sopladas o fundidas formadas por extrusión en monocapa, coextrusión o laminación útiles como película retráctil, película adhesiva, película estirable, películas de sellado, películas orientadas, envases de aperitivo, bolsas para trabajos pesados, sacos para productos comestibles, envases para alimentos horneados y congelados, envases médicos, revestimientos industriales, membranas, etc. en aplicaciones en contacto con alimentos y sin contacto con alimentos, películas agrícolas y láminas. Ejemplos de fibras incluyen hilado en estado fundido, hilado en solución y operaciones de fibra soplada por fusión para su uso en forma tejida o no tejida para hacer filtros, telas para pañales, productos de higiene, prendas médicas, geotextiles, etc. Los ejemplos de artículos extruidos incluyen tubos, tubos médicos, recubrimientos de alambre y cable, tuberías, geomembranas y revestimientos de estanques. Los ejemplos de artículos moldeados incluyen construcciones de una sola capa y de múltiples capas mediante procesos de moldeo por inyección o moldeo por rotación o moldeo por soplado en forma de botellas, tanques, artículos huecos grandes, recipientes rígidos para alimentos y juguetes, etc.

Todos los valores numéricos son “aproximadamente” o “de manera aproximada” el valor indicado, y tienen en cuenta el error experimental y las variaciones que se esperaría por un experto en la técnica. Además, se han definido anteriormente diversos términos. En la medida en que un término usado en una reivindicación no se ha definido anteriormente, debe proporcionarse la definición más amplia de personas en la técnica pertinente que han dado ese

término como se refleja en al menos una publicación impresa o patente emitida. Aunque lo anterior está dirigido a realizaciones de la presente invención, pueden concebirse otras realizaciones adicionales de la invención sin apartarse del alcance básico de la misma, y el alcance de la misma está determinado por las reivindicaciones que siguen.

5 Ejemplos

Preparación del catalizador de muestra

10 El sistema de catalizador de polimerización bimodal usado en los Ejemplos resumidos a continuación en la Tabla 1 se preparó mediante un proceso idéntico o similar al siguiente proceso de preparación de catalizador de muestra. Los componentes y las cantidades del proceso de preparación del catalizador de muestra que figura a continuación se ajustaron, según lo necesario, para obtener catalizadores que tuvieran la relación de componentes, porcentaje en peso de metal, % en peso de suspensión y otras propiedades, tal como se resume a continuación en la Tabla 1. Es decir, tal como se utiliza en la presente descripción, un sistema catalítico de polimerización bimodal se refiere a un sistema catalítico que incluye un catalizador base y un catalizador de compensación.

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

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

35 Se disuelve indeno (15,0 ml) en hexano (200 ml) y se añade lentamente *n*-butilitio (88,4 ml, 1,6 M en hexanos). Después de agitar durante la noche, el precipitado blanco se recoge por filtración, se lava con hexano y se seca al vacío para obtener 15,25 g de indenilitio. El indenilitio (6,64 g) se suspende en éter (70 ml) y se enfría a -40 °C. Se añade yodometano (4,1 ml) y la reacción se agita durante la noche a medida que se calienta a temperatura ambiente. Los volátiles se eliminan a vacío y se añade hexano (100 ml) al residuo. Después de filtrar, se añade *n*-butil-litio (35,7 ml, 1,6 M en hexanos) al filtrado y la mezcla se agita durante una noche a medida que se desarrolla un precipitado blanco. El sólido blanco se recoge por filtración, se lava con hexano y se seca para obtener 4,932 g de 1-metilindenilitio. Se combinan 1-Metilindenilitio y (Me₄Cp)ZrCl₃ en éter y se agitan durante la noche. Los disolventes se eliminan a vacío para producir un sólido. Después de extraer en diclorometano y filtrar, los disolventes se eliminan del filtrado al vacío para proporcionar un sólido amarillo brillante que se recristaliza en diclorometano/hexano para proporcionar (Me₄Cp)(1-MeInd)ZrCl₂. En un recipiente a presión Parr, se disuelve (Me₄Cp)(1-MeInd)ZrCl₂ en diclorometano y se añade una cantidad catalítica de PtO₂. El recipiente se presuriza a 0,52 MPa (75 psig) con hidrógeno y se agita durante la noche. Se ventila la mezcla de reacción y se filtra la mezcla. La eliminación de los disolventes al vacío del filtrado produce (Me₄Cp)(1-Me-*H*₄-Ind)ZrCl₂ como un sólido blanco. El (Me₄Cp)(1-Me-*H*₄-Ind)ZrCl₂ se suspende en éter y se añaden lentamente dos equivalentes de bromuro de metilmagnesio. Después de agitar durante la noche, los disolventes se retiran de la reacción al vacío y se añade hexano. La mezcla se filtra y el filtrado se evapora a sequedad para proporcionar (Me₄Cp)(1-Me-*H*₄-Ind)ZrMe₂.

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

Se disuelve 1,2,4-trimetilciclopentadieno en hexano (200 ml) y se añade lentamente *n*-butilitio (88,4 ml, 1,6 M en hexanos). Después de agitar durante la noche, el precipitado blanco se recoge por filtración, se lava con hexano y se seca al vacío para producir 1,2,4-trimetilciclopentadienil-litio.

60 El trimetilciclopentadienil-litio se disuelve en THF a temperatura ambiente. Se añade propionaldehído (1,5 equivalentes) a la mezcla de reacción que se deja agitar durante la noche. Se añaden agua y éter. La capa orgánica se separa, se seca sobre MgSO₄, se filtra y los disolventes se evaporan para producir 1,2,4-trimetil-5-propilidenciclopenta-1,3-dieno.

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

Se combinan 1,3,4-trimetil-2-propilciclopentadienillitio y $(\text{Me}_4\text{Cp})\text{ZrCl}_3$ con éter y la suspensión resultante se agita durante la noche. Los disolventes se eliminan a vacío para producir un sólido. Después de extraer en diclorometano y filtrar, los disolventes se retiran del filtrado a vacío para producir un sólido que se puede recrystalizar en diclorometano/ hexano para la obtención.

El $(\text{Me}_4\text{Cp})(1,3,4\text{-Me}_3\text{-2-PrCp})\text{ZrCl}_2$ se suspende en éter y se añade lentamente bromuro de metilmagnesio (2 equivalentes). Después de agitar durante la noche, los disolventes se retiran de la reacción al vacío y se añade hexano. La mezcla se filtra y el filtrado se evapora a sequedad para obtener $(\text{Me}_4\text{Cp})(1,3,4\text{-Me}_3\text{-2-PrCp})\text{ZrMe}_2$.

Ejemplo comparativo 1 Catalizador base: Se preparó un sistema catalítico de polimerización de base bimodal mezclando aproximadamente 11,2 kilogramos de una solución al 10 % en peso de MAO en tolueno, aproximadamente 17 kilogramos de tolueno y aproximadamente 1,75 kilogramos de sílice de pirólisis tratada (Cabosil TS-610). A esta mezcla, aproximadamente 71 gramos de estructura de catalizador de polimerización de olefinas no metaloceno suministrada por Koei Science Company y 13 g del metaloceno $(\text{PrCp})(\text{Me}_4\text{Cp})\text{ZrCl}_2$ obtenido de Boulder Scientific Company. La mezcla resultante se introdujo en un dispositivo atomizador, produciendo gotitas que luego se pusieron en contacto con una corriente de gas nitrógeno caliente para evaporar el líquido y formar un polvo. El polvo se separó de la mezcla de gases en un separador ciclónico y se recogió en una lata cónica. Se cargó un kilogramo del catalizador en polvo sólido en un recipiente agitado que contenía 4,0 kilogramos de aceite mineral Hydrobrite 380 PO de Sonneborne y 0,56 kilogramos de ISOPAR-C de ExxonMobil Chemical Company, Houston, Texas. La suspensión se empleó entonces para las reacciones de polimerización, mezclándola con la siguiente solución de ajuste

Ejemplo comparativo 1 Solución de ajuste: Se prepara una solución de ajuste que contiene una solución al uno por ciento en peso del metaloceno $(\text{PrCp})(\text{Me}_4\text{Cp})\text{ZrMe}_2$, obtenido de Boulder Scientific Company, en hexano (99 por ciento en peso de hexano).

Tabla 1. Datos de ejemplo (para el Ejemplo 1 (Ej1), el Ejemplo 2 (Ej 2), el Ejemplo comparativo 1 (EC 1))

	Temperatura (°C)	H2/C2	C6/C2	Densidad (g/cm ³)	I ₂₁	I ₅	I ₂₁ /I ₅
Ej. 1	105	0,0020	0,095	0,9525	5,8	0,11	51
Ej. 2	95	0,0028	0,0145	0,9494	5,3	0,13	40
Ec 1	105	0,0020	0,005	0,9496	5,6	0,16	35

Como se muestra en la Figura 1, los Ejemplos 1 y 2 tienen una distribución de peso molecular deseable, a diferencia del Ejemplo comparativo 1. Por ejemplo, el peso molecular promedio en peso del componente de polietileno de bajo peso molecular de los Ejemplos 1 y 2 es de aproximadamente 5.000 (lo que corresponde a aproximadamente un logMW de 3,69) a aproximadamente 35.000 g/mol, representado por un primer pico (104-1 y 106-1, respectivamente) en las distribuciones de peso molecular de los polietilenos de los Ejemplos 1 y 2. Por el contrario, el peso molecular promedio en peso del componente de polietileno de bajo peso molecular del Ejemplo comparativo 1 es de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 100.000 g/mol, tal como se representa por un primer pico 102-1 en una distribución de peso molecular del polietileno del Ejemplo comparativo 1.

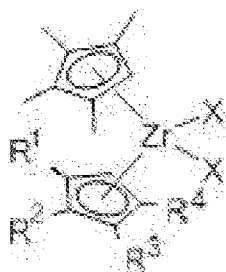
Además, los Ejemplos 1 y 2, a diferencia del Ejemplo comparativo 1, tienen una distribución deseada del comonomero en un componente de polietileno de alto peso molecular y en un componente de polietileno de bajo peso molecular de las composiciones de polietileno bimodales de los Ejemplos 1 y 2. Por ejemplo,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

Tener más comonomero en el componente de polietileno de alto peso molecular y/o tener una distribución de peso molecular deseada de los componentes de polietileno de bajo y alto peso molecular puede favorecer deseablemente mejores propiedades físicas y/o mecánicas, específicamente una resistencia lenta al crecimiento de grietas para aplicaciones de tuberías de alto rendimiento en comparación con otros enfoques (por ejemplo, el Ejemplo comparativo 1). Por ejemplo, en diversas realizaciones, las composiciones de polietileno bimodales, descritas en la presente descripción, se pueden clasificar como material PE 100 de manera que, según la norma ISO 1167, una tubería formada a partir de la composición que se somete a resistencia interna de la tubería tiene una tensión extrapolada de 10 megapascuales (MPa) o más cuando la curva de resistencia de la tubería interna se extrapola a 100 años según la norma ISO 9080:2003 (E). Las tuberías que tienen tales propiedades pueden ser deseables para una variedad de aplicaciones, tales como aplicaciones de tuberías a presión en las que una tubería puede estar expuesta a alta presión durante la vida operativa de la tubería.

REIVINDICACIONES

1. Un sistema catalítico de polimerización bimodal, que comprende:

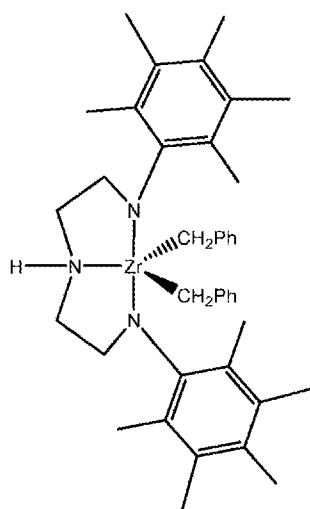
un catalizador de polimerización de olefinas de no metaloceno; y
un catalizador de circonoceno de Fórmula I:



(Fórmula I)

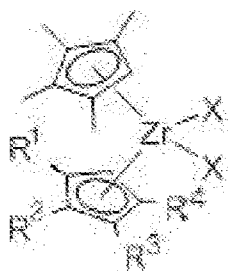
donde R⁴ es independientemente un grupo alquilo C₁ a C₂₀, arilo o aralquilo o un hidrógeno, donde R³ es un grupo alquilo C₁ a C₂₀, arilo o aralquilo, y donde cada X es independientemente un haluro, grupo alquilo C₁ a C₂₀, aralquilo o hidrógeno, y donde: R¹ es un alquilo C₁ y R² es un alquilo C₃.

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



4. El sistema catalítico de polimerización bimodal de una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, donde R³ de la Fórmula I es un alquilo C₁ a C₂₀.
5. Un método para producir un polietileno bimodal, comprendiendo el método: polimerizar etileno en un solo reactor en presencia de un sistema catalítico de polimerización bimodal para formar el polietileno bimodal, donde el sistema catalítico de polimerización bimodal comprende:

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



(Fórmula I)

donde R⁴ es independientemente un grupo alquilo C₁ a C₂₀, arilo o aralquilo o un hidrógeno, donde R³ es un grupo alquilo C₁ a C₂₀, arilo o aralquilo, y donde cada X es independientemente un haluro, grupo alquilo C₁ a C₂₀, aralquilo o hidrógeno, y donde: R¹ es un alquilo C₁ y R² es un alquilo C₃.

100

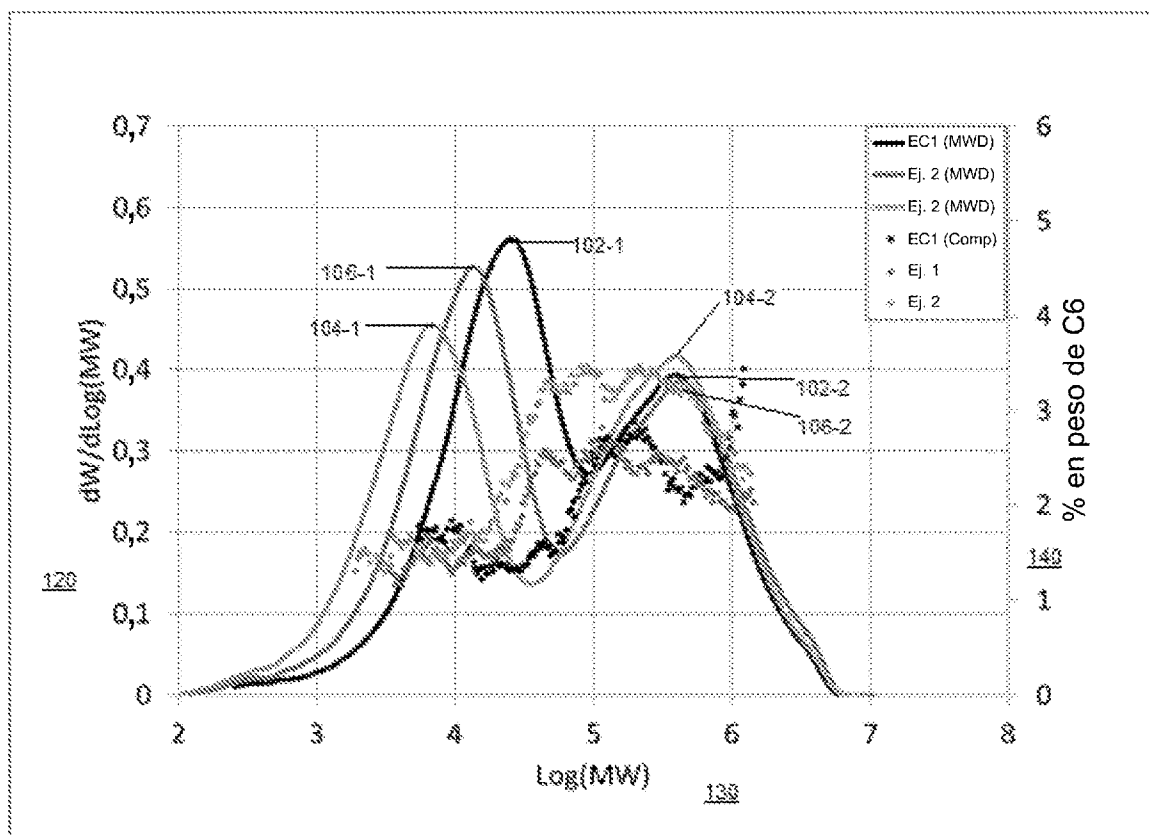
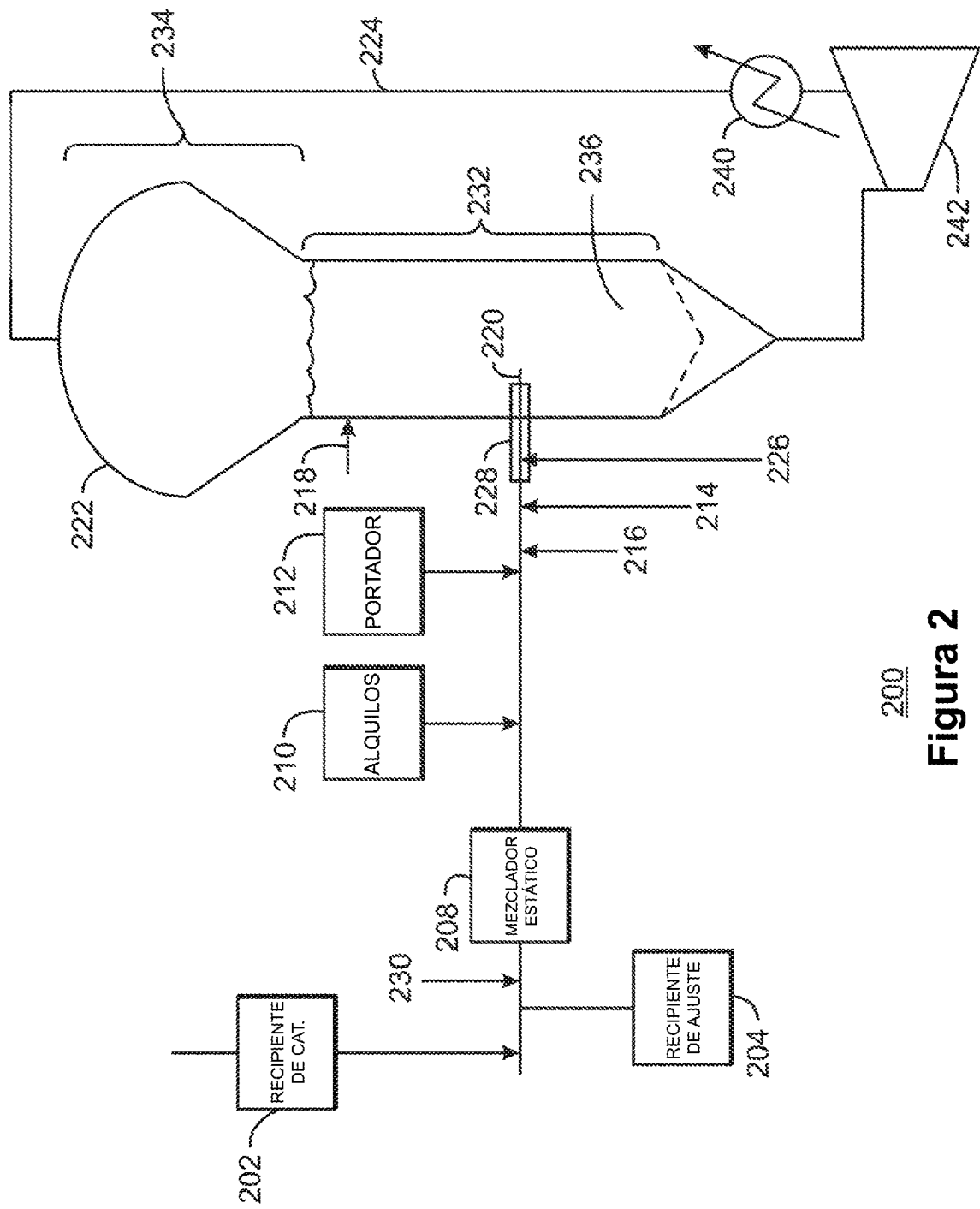


Figura 1



200