

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 981 559**

51 Int. Cl.:

C08F 210/16

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.04.2015** **PCT/US2015/025151**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.12.2015** **WO15195189**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.04.2015** **E 15719057 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.04.2024** **EP 3155027**

54 Título: **Método de producción de una resina de polietileno**

30 Prioridad:

16.06.2014 US 201462012642 P

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

09.10.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

MARTIN, PETER S.;
WAGNER, JULIET BAUER;
LYNN, TIMOTHY R.;
PEQUENO, R. ERIC y
SAVATSKY, BRUCE J.

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 981 559 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

Método de producción de una resina de polietileno

5 **Campo de la descripción**

La presente descripción se refiere en general a resinas de polietileno y a métodos para su producción. Más específicamente, pero sin limitarse a ello, la descripción se refiere a resinas de polietileno de hinchamiento variable.

10 **Antecedentes**

Los avances en la polimerización y la catálisis han producido nuevos polímeros con propiedades físicas y mecánicas mejoradas, útiles en una amplia diversidad de productos y aplicaciones. Las resinas de polietileno de alta densidad, por ejemplo, son conocidas por ser útiles para fabricar una variedad de productos comerciales tales como películas, tuberías y productos de moldeo por soplado. En particular, los polietilenos de alta densidad “bimodales” o “multimodales” (bHDPE) son útiles a este respecto.

En las aplicaciones de moldeo por soplado, la relación del flujo de fusión (MFR) de polietileno es un parámetro importante para conseguir un buen equilibrio de propiedades. En las aplicaciones de moldeo por extrusión y soplado (EBM), el peso del frasco (hinchamiento en peso), definido como el hinchamiento de la resina después de la extrusión, medido por el peso de un frasco soplado a partir de la resina polimérica, es una variable crítica.

Pueden producirse polietilenos bimodales de alta densidad en un sistema reactor dual usando catalizadores Ziegler-Natta tradicionales. Generalmente, estas resinas bimodales tienen un hinchamiento en peso relativamente bajo. Por el contrario, los polietilenos unimodales de alta densidad producidos mediante un catalizador de cromo (catalizador de Phillips), generalmente tienen un hinchamiento en peso alto. En consecuencia, para una unidad de producción de polietileno dada, cambiar entre resinas de polietileno de hinchamiento bajo y alto puede requerir cambiar entre tipos de catalizador y configuraciones de reactor bastante diferentes. Claramente, esto no es deseable y añade complejidad al proceso de producción. Por lo tanto, sería ventajoso proporcionar un proceso que supere estas desventajas y que pueda proporcionar acceso a resinas de polietileno de alto y bajo hinchamiento que tengan excelentes propiedades físicas.

El documento WO 2014/022006 A se refiere a métodos y sistemas para la polimerización de olefinas.

35 El documento EP 2354167 A se refiere a polietileno bimodal para aplicaciones de moldeo por soplado.

El documento EP 1201711 A se refiere a resinas de tubería de polietileno y su producción.

El documento US 6713561 B se refiere a un compuesto de moldeo de polietileno con una relación ESCR/rigidez mejorada y una tasa de hinchamiento mejorada, un método para la producción del mismo y el uso del mismo. El documento US 2006/281867 A se refiere a HDPE bimodal ESCR mejorado para aplicaciones de moldeo por soplado. El documento US 2008/312380 A se refiere a composiciones de polietileno bimodal para aplicaciones de moldeo por soplado.

45 **Resumen**

La presente invención es según las reivindicaciones adjuntas. Se han desarrollado resinas de polietileno que pueden presentar una relación de flujo de fusión y/o propiedades de hinchamiento variables. Las resinas también pueden poseer una ESCR y una tenacidad excelentes. El hinchamiento de las resinas puede variar entre el de la resina de polietileno Ziegler-Natta bimodal típica y el de la resina de polietileno Phillips (cromo) unimodal típica, presentando al mismo tiempo propiedades físicas deseables. De forma ventajosa, la relación de flujo de fusión variable y/o las resinas de hinchamiento se pueden producir con el mismo sistema catalizador y utilizando la misma configuración de reactor.

En la presente descripción se describe, pero no está dentro del alcance de la invención, una resina de polietileno que comprende unidades derivadas de etileno y, opcionalmente, una o más olefinas diferentes, donde la resina tiene una densidad mayor que o igual a aproximadamente 0,945 g/cm³, medida según ASTM D792, una relación de flujo de fusión (I_{21}/I_5) en el intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 60, medida según ASTM D1238 (I_{21} e I_5 medidos a 190 °C y 21,6 kg o 5 kg de peso respectivamente) y un índice de flujo (I_{21}) en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 60.

La resina de polietileno también puede poseer un impacto Charpy con muesca a baja temperatura mayor que aproximadamente 0,00167 kWh/ m² (6,0 kJ/m²), o mayor que aproximadamente 0,00194 kWh/ m² (7,0 kJ/m²), o mayor que aproximadamente 0,00222 kWh/ m² (8,0 kJ/m²), medido según ISO 179.

65 La resina de polietileno puede poseer una densidad mayor que o igual a aproximadamente 0,950 g/cm³, o mayor que o igual a aproximadamente 0,955 g/cm³.

La resina de polietileno puede poseer una relación de flujo de fusión (I_{21}/I_5) en el intervalo de aproximadamente 15 a aproximadamente 55, o de aproximadamente 20 a aproximadamente 50, o de aproximadamente 20 a aproximadamente 45.

5 La resina de polietileno puede poseer un índice de flujo (I_{21}) en el intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 50, o de aproximadamente 10 a aproximadamente 50, o de aproximadamente 15 a aproximadamente 50 o de aproximadamente 20 a aproximadamente 50, o de aproximadamente 25 a aproximadamente 50.

10 La resina de polietileno también puede poseer una resistencia en estado fundido mayor que o igual a aproximadamente 5,0 cN, o mayor que aproximadamente 6,0 cN, o mayor que aproximadamente 7,0 cN, o mayor que aproximadamente 8,0 cN, o mayor que aproximadamente 9,0 cN, o mayor que aproximadamente 10,0 cN. La resina de polietileno también puede tener una resistencia en estado fundido de aproximadamente 5,0 cN a aproximadamente 15 cN, o de aproximadamente 6,0 cN a aproximadamente 12 cN.

15 La resina de polietileno también puede poseer una ESCR mayor que o igual a aproximadamente 50 horas, o mayor que o igual a aproximadamente 70 horas, o mayor que o igual a aproximadamente 90 horas, según lo medido por ASTM 1693, condición B.

20 La resina de polietileno también puede contener menos de aproximadamente 1 ppm de cromo, o menos de aproximadamente 0,5 ppm de cromo. La resina puede estar sustancialmente o esencialmente exenta de cromo. Las expresiones “sustancialmente exenta” y “esencialmente exenta” significan que la resina contiene menos de 0,5 ppm o menos de 0,1 ppm o 0 ppm de cromo.

25 La resina de polietileno también puede contener menos de aproximadamente 1 ppm de cloruro de magnesio, o menos de aproximadamente 0,5 ppm de cloruro de magnesio. La resina puede estar sustancialmente o esencialmente exenta de cloruro de magnesio. Las expresiones “sustancialmente libre” y “esencialmente libre” significan que la resina contiene menos de 0,5 ppm o menos de 0,1 ppm o 0 ppm de cloruro de magnesio.

30 La resina de polietileno puede poseer una o más de las características descritas anteriormente.

35 También se describe en la presente descripción, pero no está dentro del alcance de la invención, una resina de polietileno que comprende unidades derivadas de etileno, y opcionalmente una o más olefinas diferentes, donde la resina tiene una densidad mayor que o igual a aproximadamente 0,945 g/cm³, medida según ASTM D792, una relación de flujo de fusión (I_{21}/I_5) en el intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 60, medida según ASTM D1238 (I_{21} e I_5 medidos a 190 °C y 21,6 kg o 5 kg de peso respectivamente), un índice de flujo (I_{21}) en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 60, un impacto Charpy con muesca a baja temperatura mayor que aproximadamente 0,00167 kWh/ m² (6,0 kJ/m²), una resistencia en estado fundido mayor que o igual a aproximadamente 5,0 cN, y una ESCR mayor que o igual a aproximadamente 50 horas, según lo medido por ASTM 1693, condición B.

40 También se describe en la presente descripción, pero no está dentro del alcance de la invención, una resina de polietileno que comprende unidades derivadas de etileno y, opcionalmente, una o más olefinas diferentes, donde la resina tiene una densidad mayor que o igual a aproximadamente 0,945 g/cm³, medida según ASTM D792, una relación de flujo de fusión (I_{21}/I_5) en el intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 60, medida según ASTM D1238 (I_{21} e I_5 medidos a 190 °C y 21,6 kg o 5 kg de peso respectivamente), un índice de flujo (I_{21}) en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 60, un impacto Charpy con muesca a baja temperatura mayor que aproximadamente 0,00194 kWh/ m² (7,0 kJ/m²), una resistencia en estado fundido mayor que o igual a aproximadamente 7,0 cN, y una ESCR mayor que o igual a aproximadamente 70 horas, según lo medido por ASTM 1693, condición B.

50 La resina de polietileno puede ser una resina unimodal, una resina bimodal o una resina multimodal.

55 Las resinas de polietileno pueden formarse poniendo en contacto etileno, hidrógeno y opcionalmente una o más olefinas diferentes, con un sistema de catalizadores. El sistema de catalizadores puede comprender al menos dos compuestos catalizadores diferentes. Los al menos dos compuestos catalizadores diferentes pueden producir diferentes resinas de polietileno de peso molecular medio en la misma relación de hidrógeno a etileno.

De acuerdo con la presente invención, también se proporciona un método para producir una resina de polietileno, comprendiendo el método:

60 poner en contacto etileno, hidrógeno y, opcionalmente, una o más de otras olefinas, con un sistema de catalizador, donde el sistema de catalizadores comprende al menos dos compuestos de catalizador diferentes; donde la polimerización se realiza en un solo reactor; ajustar la relación H_2/C_2 y ajustar la relación en el reactor de los compuestos catalizadores para modificar el hinchamiento de la resina y, opcionalmente, al mismo tiempo controlar el índice de flujo (FI);

donde la resina de polietileno comprende unidades derivadas de etileno, y opcionalmente una o más de otras olefinas, donde la resina tiene una densidad mayor que o igual a $0,945 \text{ g/cm}^3$, medida según ASTM D792, una relación de flujo de fusión (I_{21}/I_5) en el intervalo de 10 a 60, medida según ASTM D1238 (I_{21} e I_5 medidos a 190°C y $21,6 \text{ kg}$ o 5 kg de peso respectivamente), y un índice de flujo (I_{21}) en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 60.

5 La resina de polietileno puede poseer un impacto Charpy con muesca a baja temperatura mayor que aproximadamente $0,00167 \text{ kWh/m}^2$ ($6,0 \text{ kJ/m}^2$), o mayor que aproximadamente $0,00194 \text{ kWh/m}^2$ ($7,0 \text{ kJ/m}^2$), o mayor que aproximadamente $0,00222 \text{ kWh/m}^2$ ($8,0 \text{ kJ/m}^2$), medido según ISO 179.

10 La resina de polietileno puede poseer una densidad mayor que o igual a aproximadamente $0,950 \text{ g/cm}^3$, o mayor que o igual a aproximadamente $0,955 \text{ g/cm}^3$.

15 La resina de polietileno puede poseer una relación de flujo de fusión (I_{21}/I_5) en el intervalo de aproximadamente 15 a aproximadamente 55, o de aproximadamente 20 a aproximadamente 50, o de aproximadamente 20 a aproximadamente 45.

20 La resina de polietileno puede poseer un índice de flujo (I_{21}) en el intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 50, o de aproximadamente 10 a aproximadamente 50, o de aproximadamente 15 a aproximadamente 50, o de aproximadamente 20 a aproximadamente 50, o de aproximadamente 25 a aproximadamente 50.

25 La resina de polietileno también puede poseer una resistencia en estado fundido mayor que o igual a aproximadamente $5,0 \text{ cN}$, o mayor que aproximadamente $6,0 \text{ cN}$, o mayor que aproximadamente $7,0 \text{ cN}$, o mayor que aproximadamente $8,0 \text{ cN}$, o mayor que aproximadamente $9,0 \text{ cN}$, o mayor que aproximadamente $10,0 \text{ cN}$. La resina de polietileno también puede tener una resistencia en estado fundido de aproximadamente $5,0 \text{ cN}$ a aproximadamente 15 cN , o de aproximadamente $6,0 \text{ cN}$ a aproximadamente 12 cN .

30 La resina de polietileno también puede tener una ESCR mayor que o igual a aproximadamente 50 horas, o mayor que o igual a aproximadamente 70 horas, o mayor que o igual a aproximadamente 90 horas, según lo medido por ASTM 1693, condición B.

35 La resina de polietileno puede ser una resina unimodal, una resina bimodal o una resina multimodal.

El método de polimerización se realiza en un solo reactor. El reactor único puede ser un reactor de fase gaseosa, un reactor de fase de solución, un reactor de fase de suspensión o un reactor de alta presión.

35 En una forma, el método se puede realizar en un reactor de fase gaseosa única.

Las una o más olefinas diferentes pueden comprender al menos uno de 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno.

40 También se proporciona una resina de polietileno que comprende unidades derivadas de etileno y, opcionalmente, una o más olefinas diferentes, en la que la relación de flujo de fusión de la resina se puede ajustar cambiando la relación de hidrógeno a etileno. La relación del flujo de fusión de la resina puede aumentar con un aumento en la relación de hidrógeno a etileno. Alternativamente, la relación del flujo de fusión de la resina puede disminuir con un aumento en la relación de hidrógeno a etileno.

45 También se proporciona una resina de polietileno que comprende unidades derivadas de etileno, y opcionalmente una o más de otras olefinas, donde el hinchamiento de la resina es ajustable cambiando la relación de hidrógeno a etileno. El hinchamiento puede ser un hinchamiento en peso o un hinchamiento en diámetro.

50 También se proporciona una resina de polietileno que comprende unidades derivadas de etileno, y opcionalmente una o más de otras olefinas, donde la relación de flujo de fusión y/o el hinchamiento de la resina es ajustable cambiando la relación de hidrógeno a etileno y cambiando la relación de los al menos dos compuestos de catalizador diferentes.

55 La relación de flujo de fusión y/o el hinchamiento de la resina de polietileno también se pueden ajustar adicionalmente cambiando la temperatura de reacción de polimerización. La temperatura de la reacción de polimerización puede ajustarse en el intervalo de aproximadamente 30°C a aproximadamente 150°C o de aproximadamente 50°C a aproximadamente 150°C , o de aproximadamente 80°C a aproximadamente 150°C , o de aproximadamente 80°C a aproximadamente 120°C .

60 El sistema de catalizadores puede comprender al menos un compuesto catalizador de metalloceno y/o al menos un compuesto catalizador que contiene Grupo 15 y metal.

65 El sistema de catalizadores puede comprender bis(ciclopentadienil)circonio X_2 , donde el grupo ciclopentadienilo puede estar sustituido o no sustituido, y al menos uno de un bis(arilamido)circonio X_2 y un bis(cicloalquilamido)circonio X_2 , donde X representa un grupo saliente. El al menos un compuesto catalizador de metalloceno puede producir un polietileno de peso molecular más bajo que el al menos un compuesto catalizador que contiene Grupo 15 y metal en la misma relación de hidrógeno a etileno en el reactor de polimerización.

El sistema de catalizadores puede comprender dos o más compuestos catalizadores que comprenden un átomo de titanio, uno de circonio o uno de hafnio. El sistema de catalizadores puede comprender dos o más de:

- 5 (pentametilciclopentadienil)(propilciclopentadienil)MX₂,
(tetrametilciclopentadienil)(propilciclopentadienil)MX₂,
(tetrametilciclopentadienil)(butilciclopentadienil)MX₂,
10 Me₂Si(indenil)₂MX₂,
Me₂Si(tetrahidroindenil)₂MX₂,
15 (n-propil ciclopentadienil)₂MX₂,
(n-butil ciclopentadienil)₂MX₂,
(1-metil, 3-butil ciclopentadienil)₂MX₂,
20 HN(CH₂CH₂N(2,4,6-Me₃fenil))₂MX₂,
HN(CH₂CH₂N(2,3,4,5,6-Me₅fenil))₂MX₂,
25 (propil ciclopentadienil)(tetrametilciclopentadienil)MX₂,
(butil ciclopentadienil)₂MX₂,
(propil ciclopentadienil)₂MX₂ y mezclas de los mismos,
30 donde M es Zr o Hf, y X se selecciona de F, Cl, Br, I, Me, bencilo, CH₂SiMe₃, y
alquilos o alquenos C₁ a C₅.

35 El compuesto catalizador de metalloceno puede comprender:

- (pentametilciclopentadienil)(propilciclopentadienil)MX₂,
(tetrametilciclopentadienil)(propilciclopentadienil)MX₂,
40 (tetrametilciclopentadienil)(butilciclopentadienil)MX₂,
Me₂Si(indenil)₂MX₂,
45 Me₂Si(tetrahidroindenil)₂MX₂,
(n-propil ciclopentadienil)₂MX₂,
(n-butil ciclopentadienil)₂MX₂,
50 (1-metil, 3-butil ciclopentadienil)₂MX₂,
(propil ciclopentadienil)(tetrametilciclopentadienil)MX₂,
55 (butil ciclopentadienil)₂MX₂,
(propil ciclopentadienil)₂MX₂ y mezclas de los mismos,

60 donde M es Zr o Hf, y X se selecciona de F, Cl, Br, I, Me, bencilo, CH₂SiMe₃ y alquilos o alquenos C₁ a C₅; y el compuesto catalizador que contiene Grupo 15 y metal puede comprender:

- HN(CH₂CH₂N(2,4,6-Me₃fenil))₂MX₂ o
HN(CH₂CH₂N(2,3,4,5,6-Me₅fenil))₂MX₂,
65

donde M es Zr o Hf, y X se selecciona de F, Cl, Br, I, Me, bencilo, CH₂SiMe₃, y alquilos o alquenos C₁ a C₅.

El sistema de catalizadores puede comprender cualquier combinación de los compuestos catalizadores descritos anteriormente.

También se describe en la presente descripción, pero no está dentro del alcance de la invención, un artículo moldeado por soplado hecho de una resina de polietileno que comprende unidades derivadas de etileno, y opcionalmente una o más de otras olefinas, donde la resina tiene una densidad mayor que o igual a aproximadamente 0,945 g/cm³, medida según ASTM D792, una relación de flujo de fusión (I_{21}/I_5) en el intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 60, medida según ASTM D1238 (I_{21} e I_5 medidos a 190 °C y 21,6 kg o 5 kg de peso respectivamente), y un índice de flujo (I_{21}) en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 60.

La resina de polietileno también puede poseer un impacto Charpy con muesca a baja temperatura mayor que aproximadamente 0,00167 kWh/ m² (6,0 kJ/m²), o mayor que aproximadamente 0,00194 kWh/ m² (7,0 kJ/m²), o mayor que aproximadamente 0,00222 kWh/ m² (8,0 kJ/m²), medido según ISO 179.

La resina de polietileno puede poseer una densidad mayor que o igual a aproximadamente 0,950 g/cm³, o mayor que o igual a aproximadamente 0,955 g/cm³.

La resina de polietileno puede poseer una relación de flujo de fusión (I_{21}/I_5) en el intervalo de aproximadamente 15 a aproximadamente 55, o de aproximadamente 20 a aproximadamente 50, o de aproximadamente 20 a aproximadamente 45.

La resina de polietileno puede poseer un índice de flujo (I_{21}) en el intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 50, o de aproximadamente 10 a aproximadamente 50, o de aproximadamente 15 a aproximadamente 50, o de aproximadamente 20 a aproximadamente 50, o de aproximadamente 25 a aproximadamente 50.

La resina de polietileno también puede poseer una resistencia en estado fundido mayor que o igual a aproximadamente 5,0 cN, o mayor que aproximadamente 6,0 cN, o mayor que aproximadamente 7,0 cN, o mayor que aproximadamente 8,0 cN, o mayor que aproximadamente 9,0 cN, o mayor que aproximadamente 10,0 cN. La resina de polietileno también puede tener una resistencia en estado fundido de entre aproximadamente 5,0 cN y aproximadamente 15 cN, o de aproximadamente 6,0 cN a aproximadamente 12 cN.

La resina de polietileno también puede tener una ESCR mayor que o igual a aproximadamente 50 horas, o mayor que o igual a aproximadamente 70 horas, o mayor que o igual a aproximadamente 90 horas, según lo medido por ASTM 1693, condición B.

La resina de polietileno puede ser una resina unimodal, una resina bimodal o una resina multimodal.

Las resinas de polietileno descritas en la presente descripción se pueden producir mediante la alimentación conjunta a un reactor de polimerización de un catalizador soportado que comprende al menos dos compuestos catalizadores diferentes y un catalizador de recorte que comprende al menos uno de los al menos dos compuestos catalizadores diferentes del catalizador soportado. La relación de los compuestos catalizadores del sistema de catalizadores puede ajustarse aumentando o disminuyendo la velocidad de alimentación del catalizador de recorte al reactor de polimerización con respecto a la velocidad de alimentación del catalizador soportado. En consecuencia, la relación en el reactor de los menos dos compuestos catalizadores diferentes puede ajustarse.

La relación en el reactor de los dos compuestos catalizadores diferentes del sistema de catalizadores se puede ajustar entre 0,1 y 10 en base molar, o entre 0,5 y 5, o entre 1,0 y 3. La relación en el reactor de los dos compuestos catalizadores diferentes del sistema de catalizadores puede ajustarse para mantener un índice de flujo (FI) sustancialmente constante como se describe en la presente descripción. La medida en que puede ajustarse la relación en el reactor de los dos compuestos catalizadores diferentes del sistema de catalizadores para mantener un índice de flujo (FI) sustancialmente constante puede depender de la medida en que se modifica la MFR y/o el hinchamiento a través del ajuste de la relación de hidrógeno a etileno.

El catalizador de recorte puede proporcionarse en una forma que sea igual o diferente de la de uno de los al menos dos compuestos catalizadores diferentes del sistema de catalizadores. Sin embargo, tras la activación por un activador o cocatalizador adecuado, la especie catalizadora activa resultado del catalizador de recorte puede ser la misma que la especie catalizadora activa resultado de uno de los al menos dos compuestos catalizadores diferentes del sistema de catalizadores.

Los métodos descritos en la presente descripción permiten sorprendentemente modificar la MFR y/o el hinchamiento de la resina de polietileno durante el proceso de polimerización simplemente ajustando la relación H_2/C_2 . Además, ajustando también la relación en el reactor de los componentes catalizadores puede modificarse la MFR mientras que al mismo tiempo puede controlarse el FI. Esto puede permitir que el FI se controle según el objetivo o según las especificaciones mientras varía la MFR. Además, la variación de la temperatura del reactor también se puede utilizar para modificar la MFR. El hinchamiento de la resina de polietileno también puede modificarse controlando el FI. Por consiguiente, al ajustar la relación H_2/C_2 y al ajustar también la relación en el reactor de los componentes del catalizador, se modifica el hinchamiento de la resina de polietileno mientras que al mismo tiempo se puede controlar

el FI. Esto puede permitir que el FI se controle según el objetivo o las especificaciones mientras varía el hinchamiento de la resina de polietileno. Además, también se puede utilizar la variación de la temperatura del reactor para modificar el hinchamiento de la resina.

- 5 Los al menos dos compuestos catalizadores diferentes del sistema de catalizadores pueden estar soportados en un único soporte o portador. Alternativamente, los al menos dos compuestos catalizadores diferentes del sistema de catalizadores pueden estar soportados en diferentes soportes o portadores.

- 10 El catalizador de recorte puede ser un compuesto catalizador no soportado. De forma adicional o alternativamente, el catalizador de recorte puede ser un compuesto catalizador soportado. El catalizador de recorte puede estar en forma de una solución en la que se disuelve el compuesto catalizador de recorte.

- La relación de hidrógeno a etileno se puede ajustar dentro de un intervalo de 0,0001 a 10 en base molar o de 0,0005 a 0,1 en base molar.

- 15 La relación del al menos un compuesto que contiene Grupo 15 y metal a compuesto de metaloceno puede ajustarse dentro de un intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10, o dentro de un intervalo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 6,0, o dentro de una relación de aproximadamente 1 a aproximadamente 3,0 en base molar.

- 20 Sorprendentemente, los métodos descritos en la presente descripción pueden permitir la modificación o ajuste en el reactor o la adaptación del hinchamiento de la resina de polietileno simplemente ajustando la relación H_2/C_2 en el reactor. Además, la relación en el reactor de los compuestos catalizadores del sistema de catalizadores puede usarse para controlar el FI de la resina de polietileno. El FI de la resina de polietileno puede mantenerse en un valor sustancialmente constante. En este contexto, la expresión “sustancialmente constante” significa que el índice de flujo se controla dentro del 30 % de un valor objetivo, o dentro del 20 % de un valor objetivo, o dentro del 10 % de un valor objetivo, o dentro del 5 % de un valor objetivo, o dentro del 2 % de un valor objetivo.

- 30 Los métodos pueden permitir que el hinchamiento de la resina de polietileno varíe entre el típico de una resina Ziegler Natta bimodal (hinchamiento bajo) y una resina de cromo unimodal (hinchamiento alto). Ventajosamente, se puede acceder a polietilenos de hinchamiento alto y bajo en una sola unidad de producción usando un solo sistema de catalizadores. Además, las resinas de polietileno poseen una ESCR y una tenacidad excelentes.

Breve descripción de los dibujos

- 35 La Figura 1 es un gráfico que ilustra las mediciones reales de MFR de las operaciones de la planta piloto de polimerización frente a los resultados de un análisis por regresión de los datos.

- La Figura 2 es una gráfica que ilustra la relación modelada entre la relación de flujo de fusión y el índice de flujo a diferentes relaciones H_2/C_2 .

Descripción detallada

- 45 Antes de divulgar y describir los presentes compuestos, componentes, composiciones, resinas y/o métodos, debe entenderse que, salvo que se indique lo contrario, esta descripción no se limita a compuestos, componentes, composiciones, resinas, reactivos, condiciones de reacción, ligandos, estructuras de metaloceno o similares específicos, ya que pueden variar, salvo que se indique lo contrario. También debe entenderse que la terminología utilizada en la presente descripción tiene el fin de describir realizaciones particulares solamente y no pretende ser limitativa.

- 50 También debe tenerse en cuenta que, como se usa en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones adjuntas, las formas en singular “un”, “una” y “el/la” incluyen referentes en plural a menos que se especifique lo contrario. Por lo tanto, por ejemplo, la referencia a “un grupo saliente” como en un resto “sustituido con un grupo saliente” incluye más de un grupo saliente, de manera que el resto puede sustituirse con dos o más de dichos grupos. De manera similar, la referencia a “un átomo de halógeno” como en un resto “sustituido con un átomo de halógeno” incluye más de un átomo de halógeno, de manera que el resto puede estar sustituido con dos o más átomos de halógeno, la referencia a “un sustituyente” incluye uno o más sustituyentes, la referencia a “un ligando” incluye uno o más ligandos, y similares.

- 60 Como se usa en la presente descripción, toda referencia a la Tabla Periódica de los Elementos y grupos de la misma es a la NUEVA NOTACIÓN publicada en HAWLEY'S CONDENSED CHEMICAL DICTIONARY, Decimotercera Edición, John Wiley & Sons, Inc., (1997) (reproducida allí con permiso de la IUPAC), salvo que se haga referencia al formulario anterior de la IUPAC anotado con números romanos (que también aparecen en el mismo), o salvo que se indique de cualquier otra manera.

- 65 El término “polietileno” puede referirse a un polímero o resina polimérica o composición constituida de al menos 50 % de unidades derivadas de etileno, o al menos 70 % de unidades derivadas de etileno, o al menos 80 % de unidades derivadas de etileno, o al menos 90 % de unidades derivadas de etileno, o al menos 95 % de unidades derivadas de

etileno, o incluso 100 % de unidades derivadas de etileno. El polietileno puede ser, por lo tanto, un homopolímero o un copolímero, que incluyen un terpolímero, que tiene otras unidades monoméricas. Una resina de polietileno descrita en la presente descripción puede, por ejemplo, incluir al menos una o más olefinas y/o comonómeros diferentes. Los comonómeros ilustrativos pueden incluir alfa-olefinas que incluyen, aunque no de forma limitativa, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno y 4-metil-1-penteno. Otros monómeros pueden incluir etacrilato o metacrilato.

El término “bimodal”, cuando se usa en la presente descripción para describir un polímero o resina polimérica, por ejemplo, polietileno, puede referirse a una “distribución bimodal de peso molecular”. A modo de ejemplo, una composición única que incluye poliolefinas con al menos una distribución de elevado peso molecular identificable y poliolefinas con al menos una distribución de bajo peso molecular identificable puede considerarse una poliolefina “bimodal”, como se usa ese término en el presente documento. Además de tener pesos moleculares diferentes, la poliolefina de elevado peso molecular y la poliolefina de bajo peso molecular son polietilenos pero pueden tener diferentes niveles de incorporación de comonómero.

El término “multimodal”, cuando se usa en el presente documento para describir un polímero o resina de polímero, por ejemplo, polietileno, puede referirse a una “distribución de peso molecular multimodal”, es decir, un material o composición con más de dos distribuciones de peso molecular identificables diferentes, por ejemplo, una distribución de peso molecular trimodal.

Como se describe en la presente descripción, las resinas de polietileno bimodales pueden comprender un “componente de polietileno de elevado peso molecular” (“HMWC”) y un “componente de polietileno de bajo peso molecular” (“LMWC”). HMWC puede referirse al componente de polietileno en la resina bimodal que tiene un peso molecular más alto que el peso molecular de al menos otro componente de polietileno en la misma resina. Cuando la resina incluye más de dos componentes, por ejemplo, una resina trimodal, entonces el componente de elevado peso molecular debe definirse como el componente con el peso molecular promedio en peso más alto. El término “componente de polietileno de bajo peso molecular” (“LMWC”) se refiere al componente de polietileno en la resina que tiene un peso molecular menor que el peso molecular de al menos otro componente de polietileno en la misma resina. Cuando la resina incluye más de dos componentes, por ejemplo, una resina trimodal, entonces el componente de bajo peso molecular debe definirse como el componente con el peso molecular promedio en peso más bajo.

Un componente de elevado peso molecular puede constituir un componente que forma parte de la resina bimodal que tiene un peso molecular promedio en peso (M_w) de aproximadamente 500.000 o más. El peso molecular promedio en peso del componente de polietileno de elevado peso molecular también puede variar de un mínimo de aproximadamente 500.000, 550.000 o 600.000 a un máximo de aproximadamente 800.000, 850.000, 900.000 o 950.000.

El término “unimodal”, cuando se usa en la presente descripción para describir un polímero o resina polimérica, por ejemplo, polietileno, puede referirse a una “distribución de peso molecular unimodal”. A modo de ejemplo, una única resina en la que no hay una fracción de distribución de elevado peso molecular identificable y/o una fracción de distribución de bajo peso molecular identificable se considera una poliolefina “unimodal”, tal como se usa ese término en la presente descripción.

La densidad es una propiedad física que puede determinarse según la norma ASTM D 792. La densidad se expresa como gramos por centímetro cúbico (g/cc) a menos que se indique lo contrario. La resina de polietileno descrita en la presente descripción puede tener una densidad de aproximadamente 0,945 g/cc o superior, alternativamente 0,950 g/cc o superior, alternativamente 0,954 g/cc o superior, alternativamente 0,955 g/cc o superior, y alternativamente también 0,957 g/cc o superior. Los intervalos ilustrativos de densidad para la resina de polietileno pueden ser de 0,950 g/cc a 0,960 g/cc, 0,954 g/cc a 0,960 g/cc, 0,954 g/cc a 0,957 g/cc, 0,955 g/cc a 0,960 g/cc o 0,955 g/cc a 0,957 g/cc.

La expresión Relación del flujo de fusión, o MFR, como se usa en el presente documento, significa la relación de índices de fusión. MFR (o I_{21}/I_5) es una relación de I_{21} (también denominado índice de flujo o “FI”) a I_5 , donde I_{21} se mide mediante ASTM-D-1238 (a 190 °C, 21,6 kg de peso) e I_5 se mide mediante ASTM-D-1238 (a 190 °C, 5 kg de peso).

La resina de polietileno puede tener un FI de al menos 2 g/10 min y menos de 60 g/10 min. La resina de polietileno puede tener un FI que varía de un mínimo de aproximadamente 20 g/10 min a un máximo de aproximadamente 40 g/10 min. La resina de polietileno puede tener un FI que varía de un mínimo de aproximadamente 24 g/10 min o 26 g/10 min a un máximo de aproximadamente 40 g/10 min o 45 g/10 min.

Las resinas de polietileno que se describen en el presente documento pueden caracterizarse por tener una relación del flujo de fusión (MFR o I_{21}/I_5) que varía de aproximadamente 10 a aproximadamente 60, o que varía de aproximadamente 20 a aproximadamente 50. Las resinas de polietileno pueden ser resinas de polietileno unimodales, bimodales o multimodales.

La prueba de impacto Charpy con muesca a baja temperatura se realizó según ISO 179 y se indicó en kJ/m².

La resina de polietileno puede tener un impacto Charpy con muesca a baja temperatura mayor que aproximadamente 0,00167 kWh/ m² (6,0 kJ/m²), o mayor que aproximadamente 0,00194 kWh/ m² (7,0 kJ/m²), o mayor que aproximadamente 0,222 kWh/ m² (8,0 kJ/m²).

La resina de polietileno puede tener una resistencia en estado fundido mayor que o igual a aproximadamente 5,0 cN, o mayor que aproximadamente 6,0 cN, o mayor que aproximadamente 7,0 cN, o mayor que aproximadamente 8,0 cN, o mayor que aproximadamente 9,0 cN, o mayor que aproximadamente 10,0 cN. La resina de polietileno también puede tener una resistencia en estado fundido de aproximadamente 5,0 cN a aproximadamente 15 cN, o de aproximadamente 5,0 cN a aproximadamente 12 cN, o de aproximadamente 6,0 cN a aproximadamente 12 cN.

La prueba de resistencia al agrietamiento por tensión ambiental (ESCR) se realizó según ASTM D-1693 Procedimiento B, y se indicó como F₅₀ horas. La ESCR mide el número de horas que el 50 % de la muestra analizada presentó grietas por tensión. Las dimensiones específicas de la muestra fueron 38 mm x 13 mm con un espesor de 1,90 mm.

La resina de polietileno puede tener una ESCR de al menos 50 horas. La resina de polietileno puede tener una ESCR que varía de aproximadamente 50 horas a aproximadamente 700 horas, o de aproximadamente 50 horas a aproximadamente 500 horas, o de aproximadamente 50 horas a aproximadamente 250 horas.

Los métodos descritos en el presente documento se refieren a la modificación o adaptación de la MFR de las resinas de polietileno. Más específicamente, los métodos descritos en el presente documento se refieren a la adaptación o modificación por reactor de polimerización de la MFR de las resinas de polietileno.

La MFR de una resina de polietileno, producida usando un sistema de catalizadores como se describe en el presente documento, puede adaptarse durante el proceso de polimerización dirigiendo o ajustando adecuadamente la relación de hidrógeno a etileno. Por ejemplo, puede producirse un polietileno que tenga características de MFR personalizadas alimentando un sistema de catalizadores, hidrógeno y etileno a un reactor de polimerización y ajustando la relación de hidrógeno a etileno para producir una resina de polietileno que tenga una MFR deseada. La selección de la temperatura de reacción de polimerización puede usarse adicionalmente para adaptar la MFR.

Para ayudar a adaptar la MFR, puede determinarse un intervalo de relación de hidrógeno a etileno que puede usarse para producir una resina de polietileno que tenga un índice de flujo deseado o una distribución de peso molecular deseada usando el sistema de catalizadores. También pueden determinarse las características de MFR de las resinas en el intervalo de relación de hidrógeno a etileno.

Adicionalmente, ajustar la relación en el reactor de los compuestos catalizadores del sistema de catalizadores, así como la relación de hidrógeno a etileno, puede usarse para adaptar la MFR de la resina de polietileno y controlar o dirigirse al índice de flujo (FI) de la resina. Además, la selección de la temperatura de reacción de polimerización puede usarse adicionalmente para adaptar la MFR.

Además de la relación de hidrógeno a etileno, la relación de comonomero a etileno también puede tener una repercusión en las características de MFR del polímero resultante. El método para adaptar la resina de polietileno puede incluir además determinar un intervalo de relación de comonomero a etileno para producir la resina de polietileno que tenga un índice de flujo deseado, una densidad deseada, una distribución de peso molecular deseada, o cualquier combinación de los mismos, y hacer funcionar el reactor dentro del intervalo determinado. Los comonomeros pueden incluir, por ejemplo, al menos uno de 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno. Después puede seleccionarse la relación de comonomero a etileno, junto con la relación de hidrógeno a etileno para adaptar las características de MFR del polietileno resultante.

Las resinas de polietileno pueden caracterizarse por tener una distribución de peso molecular bimodal que incluye: 30 - 50 % en peso de un componente de elevado peso molecular que tiene un peso molecular promedio en número M_n en el intervalo de aproximadamente 80.000 a aproximadamente 180.000 y un peso molecular promedio en peso M_w en el intervalo de aproximadamente 400.000 a aproximadamente 900.000; y un componente de bajo peso molecular que tiene un peso molecular promedio en número M_n en el intervalo de aproximadamente 9.000 a aproximadamente 13.000 y un peso molecular promedio en peso M_w en el intervalo de aproximadamente 30.000 a aproximadamente 50.000.

Los métodos descritos en el presente documento también se refieren a la modificación o adaptación de las propiedades de hinchamiento de las resinas de polietileno. Más específicamente, los métodos descritos en el presente documento se refieren a la adaptación o modificación por reactor de polimerización de las propiedades de hinchamiento de las resinas de polietileno. Éstos pueden usarse alternativamente o además de la adaptación posterior al reactor de las propiedades de hinchamiento, tales como la adaptación al oxígeno.

El término “hinchamiento”, como se usa en el presente documento, se refiere al agrandamiento de las dimensiones en sección transversal, con respecto a las dimensiones de la matriz, de la masa fundida de polímero a medida que sale de la matriz. Este fenómeno, también conocido como “efecto Barus”, es ampliamente aceptado como una manifestación de la naturaleza elástica de la masa fundida, ya que se recupera de las deformaciones que ha experimentado durante su flujo hacia y a través de la matriz. Para aplicaciones de moldeo por soplado, el hinchamiento

del parísón puede describirse por el agrandamiento de su diámetro (“hinchamiento en abanico”) o de su área en sección transversal (“hinchamiento en peso”) en comparación con las dimensiones respectivas de la propia matriz anular.

El hinchamiento de una resina de polietileno, producido usando un sistema de catalizadores como se describe en el presente documento, puede adaptarse durante el proceso de polimerización dirigiendo o ajustando adecuadamente la relación de hidrógeno a etileno. Por ejemplo, puede producirse un polietileno que tenga características de hinchamiento personalizadas alimentando un sistema de catalizadores, hidrógeno y etileno a un reactor de polimerización y ajustando la relación de hidrógeno a etileno para producir una resina de polietileno que tenga un hinchamiento deseado.

Para ayudar a adaptar las características de hinchamiento, puede determinarse un intervalo de relación de hidrógeno a etileno que puede usarse para producir una resina de polietileno que tenga un índice de flujo deseado o una distribución de peso molecular deseada usando el sistema de catalizadores. También pueden determinarse las características de hinchamiento de las resinas en el intervalo de relación de hidrógeno a etileno.

Adicionalmente, ajustar la relación en el reactor de los compuestos catalizadores del sistema de catalizadores, así como la relación de hidrógeno a etileno, puede usarse para adaptar el hinchamiento de la resina de polietileno y controlar o dirigirse al índice de flujo (FI) de la resina.

Además de la relación de hidrógeno a etileno, la relación de comonomero a etileno también puede tener una repercusión en las características de hinchamiento del polímero resultante. El método para adaptar la resina de polietileno puede incluir además determinar un intervalo de relación de comonomero a etileno para producir la resina de polietileno que tenga un índice de flujo deseado, una densidad deseada, una distribución de peso molecular deseada, o cualquier combinación de los mismos, y hacer funcionar el reactor dentro del intervalo determinado. Los comonomeros pueden incluir, por ejemplo, al menos uno de 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno. Después puede seleccionarse la relación de comonomero a etileno, junto con la relación de hidrógeno a etileno para adaptar las características de hinchamiento del polietileno resultante.

Las resinas descritas anteriormente que tienen una característica de hinchamiento adaptada pueden usarse para producir componentes o productos moldeados por soplado, entre otros diversos usos finales. Además, las características de hinchamiento de las resinas que tienen una característica de hinchamiento adaptada al reactor de polimerización pueden mejorarse adicionalmente mediante procesos posteriores al reactor, tales como la adaptación de oxígeno, por ejemplo, como se describe en el documento US-8.202.940.

Como se ha descrito anteriormente, las resinas de polietileno producidas según los métodos descritos en la presente descripción pueden tener características de hinchamiento adaptadas para producir productos moldeados por soplado más ligeros o más pesados en condiciones de moldeo por soplado similares, según se desee. El método puede incluir moldear por soplado una primera resina de polietileno que tenga una densidad y un índice de flujo para producir un componente moldeado por soplado; y moldear por soplado una segunda resina de polietileno que tenga aproximadamente la misma densidad e índice de flujo para producir el componente moldeado por soplado, donde la segunda resina de polietileno tiene un hinchamiento adaptado por reactor de polimerización (es decir, donde las características de hinchamiento se adaptan a través de las condiciones de reacción).

Si bien el uso de términos relativos, como mayor que, menor que, superior e inferior, se han usado anteriormente para describir aspectos de las características de hinchamiento, el peso de los componentes, la relación de hidrógeno a etileno, etc., dichos términos se usan unos con respecto a otros o comparativamente y, por lo tanto, son fácilmente comprensibles para los expertos en la técnica con respecto a las medidas y límites inferidos por el uso de dichos términos.

Como se usan en el presente documento, las fórmulas estructurales se emplean como se entiende habitualmente en las técnicas químicas; líneas (“—”) utilizadas para representar asociaciones entre un átomo de metal (“M”, átomos del Grupo 3 al Grupo 12) y un ligando, átomo de ligando o átomo (p. ej., ciclopentadienilo, nitrógeno, oxígeno, iones de halógeno, alquilo, etc.), así como las expresiones “asociado a”, “unido a” y “unión”, no se limitan a representar un determinado tipo de enlace químico, ya que estas líneas y expresiones pretenden representar un “enlace químico”; un “enlace químico” definido como una fuerza de atracción entre átomos que es lo suficientemente fuerte como para permitir que el agregado combinado actúe como una unidad o “compuesto”.

Sistemas de catalizadores

Como se usa en el presente documento, un “sistema de catalizadores” puede incluir un catalizador, al menos un activador y/o al menos un cocatalizador. El sistema de catalizadores también puede incluir otros componentes, por ejemplo soportes, y no se limita al componente catalizador y/o activador solo o en combinación. El sistema de catalizadores puede incluir cualquier número de componentes catalizadores en cualquier combinación descrita en el presente documento, así como cualquier activador en cualquier combinación descrita en el presente documento. El sistema de catalizadores también puede incluir uno o más aditivos usados comúnmente en la técnica de la

polimerización de olefinas. Por ejemplo, el sistema de catalizadores puede incluir aditivos de continuidad o fluidificantes o auxiliares antiestáticos.

El sistema de catalizadores incluye al menos dos compuestos catalizadores. El sistema de catalizadores también puede incluir al menos un catalizador (en ocasiones denominado en el presente documento “catalizador de HMW”) para catalizar la polimerización de una fracción de elevado peso molecular del producto y al menos un catalizador (en ocasiones denominado en el presente documento “catalizador de LMW”) para catalizar la polimerización de una fracción de bajo peso molecular del producto.

Los al menos dos compuestos catalizadores pueden tener diferentes respuestas al hidrógeno. Con esto se quiere decir que el cambio en el peso molecular promedio de un polietileno producido por cada uno de los compuestos catalizadores puede ser diferente cuando se cambia la relación H_2/C_2 . La expresión “alta respuesta de hidrógeno” se puede usar para definir un catalizador que muestra un cambio relativamente grande en el peso molecular promedio del polietileno cuando la relación H_2/C_2 se cambia en una cantidad establecida. La expresión “baja respuesta de hidrógeno” se puede usar para definir un catalizador que muestra un cambio relativamente bajo en el peso molecular promedio del polietileno cuando la relación H_2/C_2 se modifica en la misma cantidad establecida.

El sistema de catalizadores puede denominarse “sistema de catalizadores bimodal”, es decir, produce un polietileno bimodal que tiene distribuciones identificables de elevado peso molecular y bajo peso molecular.

Los sistemas de catalizadores útiles para la producción de poliolefinas como se describe en la presente descripción incluyen dos o más compuestos catalizadores. Dichos sistemas de catalizadores como los descritos en el presente documento pueden incluir un primer compuesto catalizador para producir una fracción polimérica de elevado peso molecular y uno o más compuestos catalizadores adicionales para producir una o más fracciones poliméricas de bajo peso molecular, produciendo de este modo un polímero bimodal o multimodal.

El segundo compuesto catalizador para producir una fracción polimérica de bajo peso molecular puede ser un metalloceno. Por ejemplo, el primer componente catalizador puede ser un catalizador Ziegler-Natta modificado y el segundo componente catalizador puede ser un compuesto catalizador de sitio único, tal como, por ejemplo, un compuesto catalizador de metalloceno. El primer componente catalizador y el segundo componente catalizador pueden ser cada uno un compuesto catalizador de sitio único, tal como, por ejemplo, un compuesto catalizador de metalloceno.

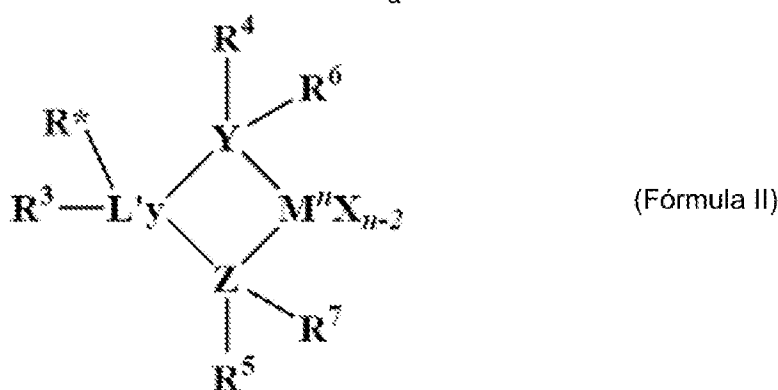
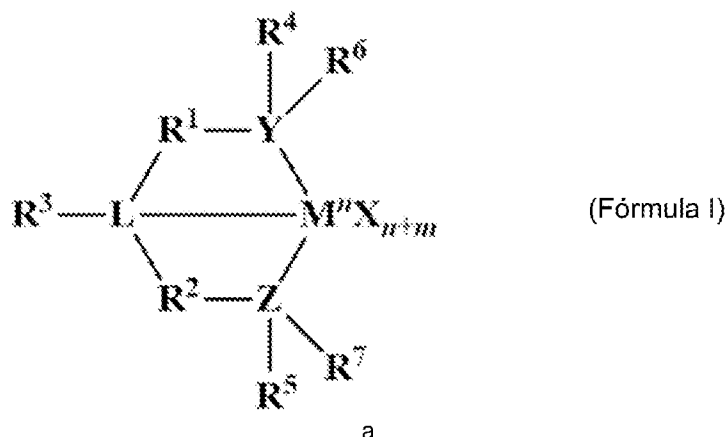
Los sistemas de catalizadores como se describen en la presente descripción pueden permitir la producción de polímeros que tienen distribuciones de resina bimodales o multimodales en un solo reactor.

Los ejemplos de sistemas de catalizadores bimodales que pueden ser útiles en las realizaciones de la presente descripción se describen, por ejemplo, en los documentos US20120271017, US20120046428, US20120271015, y US20110275772.

El primer compuesto catalizador puede incluir uno o más compuestos catalizadores que contienen Grupo 15 y metal. El compuesto que contiene Grupo 15 y metal generalmente incluye un átomo de metal del Grupo 3 al 14, o un átomo de metal del Grupo 3 al 7, o uno del Grupo 4 al 6, o uno 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.

Al menos uno de los átomos del Grupo 15 puede estar unido a un átomo del Grupo 15 o 16 a través de otro grupo que puede ser un grupo hidrocarburo C_1 a C_{20} , un grupo que contiene heteroátomos, silicio, germanio, estaño, plomo o fósforo, donde el átomo del Grupo 15 o 16 puede también no estar unido a nada o estar unido 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 estar opcionalmente unido a hidrógeno, un halógeno, un heteroátomo o un grupo hidrocarbilo, o un grupo que contiene heteroátomos.

El compuesto que contiene Grupo 15 y metal puede representarse por las fórmulas:



donde M es un metal de transición del Grupo 3 al 12 o un metal del grupo principal del Grupo 13 o 14, o un metal del Grupo 4, 5 o 6, o un metal del Grupo 4, o circonio, titanio o hafnio, cada X es independientemente un grupo saliente. X puede ser un grupo saliente aniónico. X puede ser hidrógeno, un grupo hidrocarbilo, un heteroátomo o un halógeno. X puede ser un alquilo, y puede ser 0 o 1 (cuando y es 0, el grupo L' está ausente), n es el estado de oxidación de M, que puede ser +3, +4 o +5, o puede ser +4, m es la carga formal del ligando YZL o YZL', que puede ser 0, -1, -2 o -3, o puede ser -2, L es un elemento del Grupo 15 o 16, preferiblemente nitrógeno, L' es un elemento del Grupo 15 o 16 o un grupo que contiene el Grupo 14, preferiblemente carbono, silicio o germanio, Y es un elemento del Grupo 15, preferiblemente nitrógeno o fósforo, y más preferiblemente nitrógeno, Z es un elemento del Grupo 15, preferiblemente nitrógeno o fósforo, y más preferiblemente nitrógeno, R¹ y R² son independientemente un grupo hidrocarburo C₁ a C₂₀, un grupo que contiene heteroátomos que tiene hasta veinte átomos de carbono, silicio, germanio, estaño, plomo, halógeno o fósforo, preferiblemente un grupo alquilo, arilo o aralquilo C₂ a C₂₀, más preferiblemente un grupo alquilo C₂ a C₂₀ lineal, ramificado o cíclico, con máxima preferencia un grupo hidrocarburo C₂ a C₆. R¹ y R² también pueden estar interconectados entre sí, R³ está ausente o es un grupo hidrocarburo, hidrógeno, un halógeno, un grupo que contiene heteroátomos, preferiblemente un grupo alquilo lineal, cíclico o ramificado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, más preferiblemente R³ está ausente, es hidrógeno o un grupo alquilo, y con máxima preferencia hidrógeno, 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, que tienen preferiblemente hasta 20 átomos de carbono, más preferiblemente entre 3 y 10 átomos de carbono, e incluso más preferiblemente un grupo hidrocarburo C_i a C₂₀, un grupo arilo C_i a C₂₀ o un grupo aralquilo C_i a C₂₀, o un grupo que contiene heteroátomos, por ejemplo PR₃, donde R es un grupo alquilo, R¹ y R² pueden estar interconectados entre sí, y/o R⁴ y R⁵ pueden estar interconectados entre sí, R⁶ y R⁷ están independientemente ausentes, o son hidrógeno, un grupo alquilo, halógeno, heteroátomo o un grupo hidrocarbilo, preferiblemente un grupo alquilo lineal, cíclico o ramificado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, más preferiblemente ausente, y R* está ausente, o es hidrógeno, un grupo que contiene un átomo del Grupo 14, un halógeno o un grupo que contiene un heteroátomo.

Por “carga formal del ligando YZL o YZL'”, se entiende la carga del ligando completo sin el metal y los grupos salientes X.

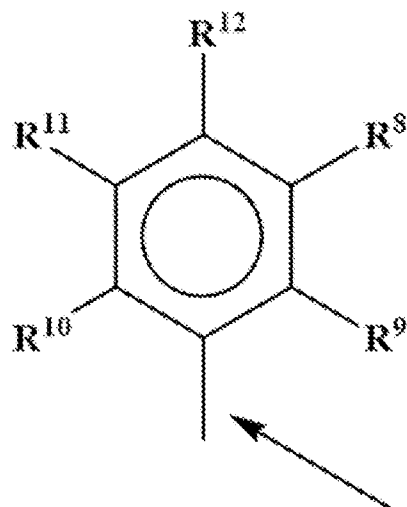
Por “R¹ y R² también pueden estar interconectados” se entiende que R¹ y R² se pueden unir directamente entre sí o se pueden unir entre sí a través de otros grupos. Por “R⁴ y R⁵ también pueden estar interconectados” se entiende que R⁴ y R⁵ se pueden unir directamente entre sí o se pueden unir entre sí a través de otros grupos.

Un grupo alquilo puede ser radicales alquilo lineales, ramificados, radicales alquenoil, radicales alquinoil, radicales cicloalquilo, radicales arilo, radicales acilo, radicales aroilo, radicales alcoxilo, radicales ariloxilo, radicales alquilio, radicales dialquilamino, radicales alcoxycarbonilo, radicales ariloxycarbonilo, radicales carbomóilo, radicales alquil- o

dialquil-carbamóilo, radicales aciloxilo, radicales acilamino, radicales aroílmino, radicales alquileo lineales, ramificados o cíclicos, o combinaciones de los mismos. Un grupo aralquilo se define como un grupo arilo sustituido.

R⁴ y R⁵ pueden ser independientemente un grupo representado por la siguiente fórmula:

5



Fórmula I

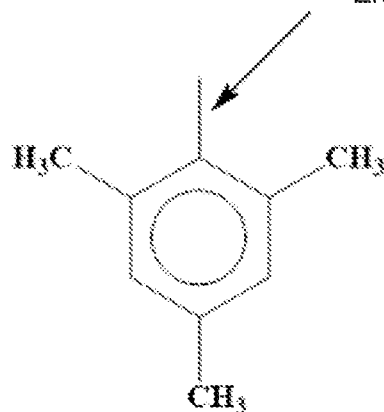
donde R⁸ a R¹² son cada uno independientemente hidrógeno, un grupo alquilo Ci a C₄₀, un haluro, un heteroátomo, un grupo que contiene heteroátomos que contiene hasta 40 átomos de carbono, preferiblemente un grupo alquilo Ci a C₂₀ lineal o ramificado, preferiblemente un grupo metilo, etilo, propilo o butilo, dos grupos R cualesquiera pueden formar un grupo cíclico y/o un grupo heterocíclico. Los grupos cíclicos pueden ser aromáticos. R⁹, R¹⁰ y R¹² pueden ser independientemente un grupo metilo, etilo, propilo o butilo (que incluyen todos los isómeros). En una realización preferida, R, R¹ y R son grupos metilo, y R y R son hidrógeno.

10

R⁴ y R⁵ pueden ser ambos un grupo representado por la siguiente fórmula:

15

Enlace Z a Y

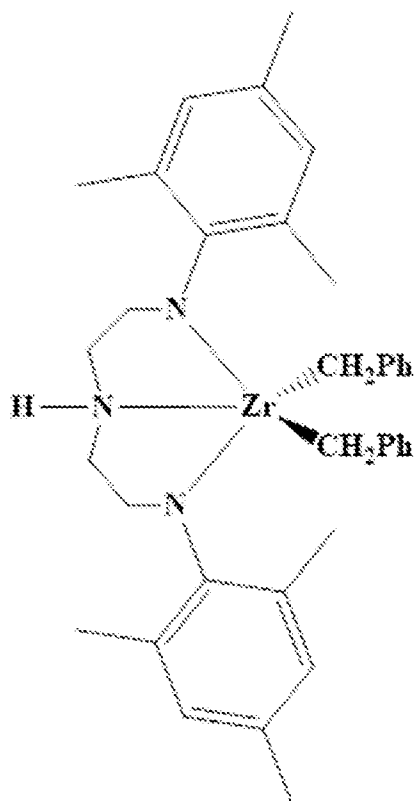


Fórmula 2

donde M es un metal del Grupo 4, preferiblemente circonio, titanio o hafnio, e incluso más preferiblemente circonio; cada uno de L, Y y Z es nitrógeno; cada uno de R¹ y R² es -CH₂-CH₂-; R³ es hidrógeno; y R⁶ y R⁷ están ausentes.

20

El compuesto que contiene Grupo 15 y metal pueden ser el Compuesto 1 (también denominado "bis(arilamido)Zr dibencilo") que se representa a continuación:



En la representación del Compuesto 1, "Ph" indica fenilo. La expresión "bencilo" (o "Bz") se usa en ocasiones para denotar la sustancia CH_2Ph , que se muestra en la representación del Compuesto 1.

Los compuestos catalizadores que contienen Grupo 15 y metal pueden prepararse mediante métodos conocidos en la técnica. En algunos casos, son adecuados los métodos descritos en el documento EP 0 893 454 A1, la patente US-5.889.128 y las referencias citadas en la patente US-5.889.128.

Una síntesis directa preferida de estos compuestos comprende hacer reaccionar el ligando neutro (véase, por ejemplo, YZL o YZL' de fórmula 1 o) con M^nX_n (M es un metal del Grupo 3 a 14, n es el estado de oxidación de M, cada X es un grupo aniónico, tal como un haluro, en un disolvente no coordinante o débilmente coordinante, tal como éter, tolueno, xileno, benceno, cloruro de metileno y/o hexano u otro disolvente que tenga un punto de ebullición superior a 60°C , a aproximadamente 20°C a aproximadamente 150°C (preferiblemente de 20°C a 100°C), preferiblemente durante 24 horas o más, tratar a continuación la mezcla con un exceso (tal como cuatro o más equivalentes) de un agente alquilante, tal como bromuro de metilmagnesio en éter. Las sales de magnesio se retiran por filtración y el complejo de metal se aísla mediante técnicas convencionales.

El compuesto que contiene Grupo 15 y metal puede prepararse mediante un método que comprende hacer reaccionar un ligando neutro (véase, por ejemplo, YZL o YZL' de fórmula I o II) con un compuesto representado por la fórmula M^{11}X_n (donde M es un metal del Grupo 3 a 14, n es el estado de oxidación de M, cada X es un grupo saliente aniónico) en un disolvente no coordinante o débilmente coordinante, a aproximadamente 20°C o más, preferiblemente a aproximadamente 20°C a aproximadamente 100°C , a continuación tratar la mezcla con un exceso de un agente alquilante y después recuperar el complejo de metal. El disolvente puede tener un punto de ebullición superior a 60°C , tal como tolueno, xileno, benceno y/o hexano. El disolvente puede comprender éter y/o cloruro de metileno.

El segundo componente catalizador puede incluir uno o más compuestos de metalloceno (también denominados en el presente documento como metallocenos).

En general, los compuestos de metalloceno pueden incluir compuestos intercalados medios y completos que tienen uno o más ligandos unidos a al menos un átomo de metal. Se describen compuestos de metalloceno típicos generalmente como que contienen uno o más ligandos y uno o más grupos salientes unidos a al menos un átomo de metal.

Los ligandos generalmente se representan por uno o más sistemas de anillos abiertos, acíclicos o uno o más anillos condensados o una combinación de los mismos. Estos ligandos, preferiblemente el uno o más anillos o el uno o más sistemas de anillos, pueden estar compuestos por átomos seleccionados de átomos de los Grupos 13 a 16 de la Tabla periódica de elementos. Los átomos pueden seleccionarse del grupo que consiste en carbono, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre, fósforo, germanio, boro y aluminio o una combinación de los mismos. El uno o más anillos o el uno o

más sistemas de anillos pueden estar compuestos de átomos de carbono tales como, aunque no de forma limitativa, ligandos de ciclopentadienilo o estructuras de ligando de tipo ciclopentadienilo u otra estructura de ligando de funcionamiento similar, tal como un pentadieno, un ciclooctatetraendiilo o un ligando de imida. El átomo de metal puede seleccionarse de los Grupos 3 a 15 y la serie de lantánidos o actínidos de la Tabla periódica de elementos. El metal puede ser un metal de transición de los Grupos 4 a 12, o de los Grupos 4, 5 y 6, o el metal de transición es del Grupo 4.

La composición catalizadora puede incluir uno o más compuestos catalizadores de metalloceno representados por la fórmula:



donde M es un átomo de metal de la Tabla periódica de elementos y puede ser un metal del Grupo 3 a 12 o de la serie de lantánidos o actínidos de la Tabla periódica de elementos. M puede ser un metal de transición del Grupo 4, 5 o 6, o M es un metal de transición del Grupo 4, o M es circonio, hafnio o titanio. Los ligandos, L^A y L^B , pueden ser uno o más anillos o uno o más sistemas de anillos abiertos, acíclicos o condensados y pueden ser cualquier sistema de ligando auxiliar, que incluye ligandos de ciclopentadienilo o ligandos de tipo ciclopentadienilo sustituidos o sin sustituir, ligandos de tipo ciclopentadienilo sustituidos con heteroátomos y/o ligandos de tipo ciclopentadienilo que contienen heteroátomos. Los ejemplos no limitativos de ligandos incluyen ligandos de ciclopentadienilo, ligandos de ciclopentafenantrenilo, ligandos de indenilo, ligandos de benzindenilo, ligandos de fluorenilo, ligandos de octahidrofluorenilo, ligandos de ciclooctatetraendiilo, ligandos de ciclopentaciclododeceno, ligandos de azenilo, ligandos de azuleno, ligandos de pentaleno, ligandos de fosfoilo, fosfinimina (WO 99/40125), ligandos de pirrolilo, ligandos de pirozolino, ligandos de carbazolilo, ligandos de borabenceno y similares, incluyendo versiones hidrogenadas de los mismos, por ejemplo ligandos de tetrahidroindenilo. L^A y L^B pueden ser cualquier otra estructura de ligando capaz de formar enlaces π con M. El peso molecular atómico (MW) de L^A o L^B puede superar 60 a.m.u., o puede superar 65 a.m.u. L^A y L^B pueden comprender uno o más heteroátomos, por ejemplo, nitrógeno, silicio, boro, germanio, azufre y fósforo, en combinación con átomos de carbono para formar un sistema de anillo o anillo abierto, acíclico o preferiblemente condensado, por ejemplo, un ligando auxiliar de hetero-ciclopentadienilo. Otros ligandos L^A y L^B incluyen, aunque no de forma limitativa, amidas, fosfuros, alcóxidos, arilóxidos, imidas, carbolidas, borolidas, porfirinas, ftalocianinas, corrinas y otros poliazomacrociclos. Independientemente, cada L^A y L^B puede ser el mismo o diferente tipo de ligando que está unido a M. En una alternativa de la Fórmula III, solo uno de L^A o L^B puede estar presente.

Independientemente, cada L^A y L^B puede estar no sustituido o sustituido con una combinación de grupos sustituyentes R. Los ejemplos no limitativos de grupos sustituyentes R incluyen uno o más del grupo seleccionado de hidrógeno, o radicales alquilo lineales, ramificados, o radicales alqueno, radicales alquino, radicales cicloalquilo o radicales arilo, radicales acilo, radicales aroilo, radicales alcoxi, radicales ariloxi, radicales alquiltio, radicales dialquilamino, radicales alcoxicarbonilo, radicales ariloxicarbonilo, radicales carbamoilo, radicales alquil- o dialquil-carbamoilo, radicales aciloxi, radicales acilamino, radicales aroilamino, radicales alquilenos lineales, ramificados o cíclicos, o una combinación de los mismos. En una realización preferida, los grupos sustituyentes R tienen hasta 50 átomos no de hidrógeno, preferiblemente de 1 a 30 de carbono, que también pueden estar sustituidos con halógenos o heteroátomos o similares. Los ejemplos no limitativos de sustituyentes R de alquilo incluyen grupos metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, ciclopentilo, ciclohexilo, bencilo o fenilo y similares, que incluyen todos sus isómeros, por ejemplo, butilo terciario, isopropilo y similares. Otros radicales hidrocarbilo incluyen radicales organometaloides sustituidos con fluorometilo, fluoroetilo, difluoroetilo, yodopropilo, bromohexilo, clorobencilo e hidrocarbilo que incluyen trimetilsililo, trimetilgermilo, metildietilsililo y similares; y radicales organometaloides sustituidos con halocarbilo que incluyen tris(trifluorometil)-sililo, metil-bis(difluorometil)sililo, bromometildimetilgermilo y similares; y radicales de boro disustituidos que incluyen dimetilboro, por ejemplo; y radicales pnictógenos disustituidos, que incluyen dimetilamina, dimetilfosfina, difenilamina, metilfenilfosfina, radicales calcógenos, que incluyen metoxi, etoxi, propoxi, fenoxi, metilsulfuro y etilsulfuro. Los sustituyentes R no de hidrógeno incluyen los átomos de carbono, silicio, boro, aluminio, nitrógeno, fósforo, oxígeno, estaño, azufre, germanio y similares, que incluyen olefinas tales como, aunque no de forma limitativa, sustituyentes olefinicamente insaturados que incluyen ligandos terminados en vinilo, por ejemplo, but-3-enilo, prop-2-enilo, hex-5-enilo y similares. Además, al menos dos grupos R, preferiblemente dos grupos R adyacentes, se unen para formar una estructura de anillo que tiene de 3 a 30 átomos seleccionados de carbono, nitrógeno, oxígeno, fósforo, silicio, germanio, aluminio, boro o una combinación de los mismos. Además, un grupo sustituyente R, tal como 1-butanilo, puede formar un enlace sigma de carbono con el metal M.

Se pueden unir otros ligandos al metal M, tal como al menos un grupo saliente Q. Q puede ser un ligando lábil monoaniónico que tenga un enlace sigma con M. Dependiendo del estado de oxidación del metal, el valor de n puede ser 0, 1 o 2 de manera que la Fórmula III anterior representa un compuesto catalizador de metalloceno neutro.

Los ejemplos no limitativos de ligandos Q pueden incluir bases débiles tales como aminas, fosfinas, éteres, carboxilatos, dienos, radicales hidrocarbilo que tengan de 1 a 20 átomos de carbono, hidruros o halógenos y similares o una combinación de los mismos. Dos o más Q pueden formar parte de un anillo condensado o sistema de anillos. Otros ejemplos de ligandos Q incluyen aquellos sustituyentes para R que se han descrito anteriormente y que incluyen radicales ciclobutilo, ciclohexilo, heptilo, tolilo, trifluorometilo, tetrametileno, pentametileno, metilideno, metoxi, etoxi, propoxi, fenoxi, bis(N-metilnilida), dimetilamida, dimetilfosfuro y similares.

La composición catalizadora puede incluir uno o más compuestos catalizadores de metalloceno donde L^A y L^B de Fórmula III están unidos con puente entre sí por al menos un grupo puente, A, representado por la Fórmula IV.



Los compuestos de Fórmula IV se conocen como compuestos catalizadores de metalloceno con puente. L^A , L^B , M, Q y n son como se han definido anteriormente. Los ejemplos no limitativos del grupo A con puente incluyen grupos puente que contienen al menos un átomo del Grupo 13 a 16, frecuentemente denominados restos divalentes tales como, aunque no de forma limitativa, al menos uno de un átomo de carbono, oxígeno, nitrógeno, silicio, aluminio, boro, germanio y estaño o una combinación de los mismos. El grupo puente A puede contener un átomo de carbono, silicio o germanio, preferiblemente A contiene al menos un átomo de silicio o al menos un átomo de carbono. El grupo puente A también puede contener grupos sustituyentes R como se han definido anteriormente, incluyendo halógenos y hierro. Los ejemplos no limitativos del grupo puente A pueden estar representados por R'_2C , R'_2Si , $R'_2Si R'_2Si$, R'_2Ge , $R'P$, donde R' es independientemente, un grupo radical que es hidruro, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, halocarbilo, halocarbilo sustituido, organometaloide sustituido con hidrocarbilo, organometaloide sustituido con halocarbilo, boro disustituido, pnictógeno disustituido, calcógeno sustituido o halógeno o dos o más R' pueden unirse para formar un anillo o sistema de anillos. Los compuestos catalizadores de metalloceno con puente de Fórmula IV pueden tener dos o más grupos puente A (EP 664 301 B1).

Los compuestos catalizadores de metalloceno pueden ser aquellos en los que los sustituyentes R en los ligandos L^A y L^B de las Fórmulas III y IV están sustituidos con el mismo o diferente número de sustituyentes en cada uno de los ligandos. Los ligandos L^A y L^B de las Fórmulas III y IV pueden ser diferentes entre sí.

El sistema de catalizadores puede incluir un primer compuesto catalizador representado por la Fórmula II anterior, tal como un compuesto que tiene la fórmula $[(2,3,4,5,6\text{-Me}_5\text{C}_6)\text{NCH}_2\text{CH}_2]_2 \text{NHZrBz}_2$, donde $2,3,4,5,6\text{-Me}_5\text{C}_6$ representa un grupo pentametilfenilo o pentametilciclohexilo, y Bz es como se ha descrito anteriormente, y un segundo compuesto catalizador que puede representarse por la Fórmula III anterior, tal como un compuesto de dicloruro de bis(ciclopentadienil)circonio, tal como dicloruro de bis(n-butilciclopentadienil)circonio.

La relación del primer compuesto catalizador al segundo compuesto catalizador puede estar en el intervalo de aproximadamente 1:10 a aproximadamente 10:1, o de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 8:1 o en el intervalo de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 6:1.

Activadores y métodos de activación para compuestos catalizadores

Como se usa en el presente documento, el término "activador" puede incluir cualquier combinación de reactivos que aumente la velocidad a la que un compuesto de metal de transición oligomeriza o polimeriza monómeros insaturados, tales como olefinas. Un activador también puede afectar al peso molecular, al grado de ramificación, al contenido de comonómero o a otras propiedades del oligómero o polímero. Los compuestos de metales de transición pueden activarse para la catálisis por oligomerización y/o polimerización de cualquier manera suficiente para permitir la coordinación o la oligomerización y/o polimerización catiónica.

Pueden utilizarse activadores de alumoxano como activador para una o más de las composiciones catalizadoras. Los uno o más alumoxanos o uno o más aluminóxanos son generalmente compuestos oligoméricos que contienen subunidades $-\text{Al}(\text{R})-\text{O}-$, donde R es un grupo alquilo. Los ejemplos de alumoxanos incluyen metilalumoxano (MAO), metilalumoxano modificado (MMAO), etilalumoxano e isobutilalumoxano. Los alquilalumoxanos y los alquilalumoxanos modificados son adecuados como activadores del catalizador, particularmente cuando el ligando extraíble es un haluro. También se pueden usar mezclas de diferentes alumoxanos y alumoxanos modificados. Para obtener más descripciones, véanse las patentes US-4.665.208; US-4.952.540; US-5.041.584; US-5.091.352; US-5.206.199; US-5.204.419; US-4.874.734; US-4.924.018; US-4.908.463; US-4.968.827; US-5.329.032; US-5.248.801; US-5.235.081; US-5.157.137; US-5.103.031; y los documentos EP 0 561 476; EP 0 279 586; EP 0 516 476; EP 0 594 218; y la publicación PCT WO 94/10180.

Cuando el activador es un alumoxano (modificado o sin modificar), la cantidad máxima de activador puede seleccionarse para que tenga un exceso molar de 5000 veces Al/M sobre el precursor del catalizador (por sitio catalizador metálico). Alternativamente o de forma adicional, la cantidad mínima de activador a precursor de catalizador puede establecerse en una relación molar 1:1.

Los compuestos de alquil aluminio u organoaluminio que pueden utilizarse como activadores (o eliminadores) incluyen trimetilaluminio, trietilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio y similares.

Soportes

Los sistemas de catalizadores pueden incluir un material de soporte o portador. Por ejemplo, los al menos dos compuestos catalizadores y/o uno o más activadores pueden depositarse, ponerse en contacto, vaporizarse, unirse o incorporarse, adsorberse o absorberse en, o sobre, uno o más soportes o portadores. Por lo tanto, los compuestos

catalizadores de metalloceno y los sistemas de catalizadores descritos anteriormente, así como los compuestos catalizadores de metales de transición y los sistemas de catalizadores de tipo convencional, pueden combinarse con uno o más materiales de soporte o portadores usando uno de los métodos de soporte bien conocidos en la técnica o como se describen a continuación. Por ejemplo, un sistema de catalizadores o compuesto catalizador de metalloceno está en una forma soportada, por ejemplo, cuando se deposita, se pone en contacto o se incorpora, se adsorbe o se absorbe en, o sobre, un soporte o portador.

Como se usan en el presente documento, los términos “soporte” y “portador” se usan indistintamente y se refieren a cualquier material de soporte, que incluye un material de soporte poroso, por ejemplo, talco, óxidos inorgánicos y cloruros inorgánicos. Otros portadores incluyen materiales de soporte resinosos tales como poliestireno, soportes orgánicos funcionalizados o reticulados, tales como poliolefinas de poliestireno, divinilbenceno u otros compuestos poliméricos, zeolitas, arcillas o cualquier otro material de soporte orgánico o inorgánico y similares, o mezclas de los mismos.

Los materiales de soporte ilustrativos tales como óxidos inorgánicos incluyen óxidos de metales del Grupo 2, 3, 4, 5, 13 o 14. Los soportes preferidos incluyen sílice, que puede o no ser sílice deshidratada, sílice de pirólisis, alúmina (véase, por ejemplo, la publicación PCT WO 99/60033), sílice-alúmina y mezclas de las mismas. Otros soportes útiles incluyen magnesia, titania, zirconia, cloruro de magnesio (patente US-5.965.477), montmorillonita (EP 0 511 665), 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-titania y similares. Los materiales de soporte adicionales pueden incluir los polímeros acrílicos porosos descritos en EP 0 767 184. Otros materiales de soporte incluyen nanocompuestos como se describe en la publicación PCT WO 99/47598; aerogeles como se describe en la publicación PCT WO 99/48605; esferulitas como se describe en la patente de US- 5.972.510; y perlas poliméricas como se describe en la publicación PCT WO 99/50311.

El material de soporte, tal como un óxido inorgánico, puede tener un área de superficie en el intervalo de aproximadamente 10 m²/g a aproximadamente 700 m²/g, un volumen de poro en el intervalo de aproximadamente 0,1 cm³/g a aproximadamente 4,0 cm³/g y un tamaño de partícula promedio en el intervalo de aproximadamente 5 micrómetros a aproximadamente 500 micrómetros. Más preferiblemente, el área de superficie del material de soporte puede estar en el intervalo de aproximadamente 50 m²/g a aproximadamente 500 m²/g, un volumen de poro de aproximadamente 0,5 cm³/g a aproximadamente 3,5 cm³/g y un tamaño de partícula promedio de aproximadamente 10 micrómetros a aproximadamente 200 micrómetros. Con máxima preferencia, el área de superficie del material de soporte puede estar en el intervalo de aproximadamente 100 m²/g a aproximadamente 400 m²/g, un volumen de poro de aproximadamente 0,8 cm³/g a aproximadamente 3,0 cm³/g y un tamaño de partícula promedio de aproximadamente 5 micrómetros a aproximadamente 100 micrómetros. El tamaño de poro promedio del portador típicamente tiene un tamaño de poro en el intervalo de aproximadamente 1 nm (10 Angstroms) a aproximadamente 100 nm (1000 Angstroms), alternativamente de aproximadamente 5 nm (50 Angstroms) a aproximadamente 50 nm (500 Angstroms), y en algunas realizaciones de aproximadamente 7,5 nm (75 Angstroms) a aproximadamente 35 nm (350 Angstroms).

Los compuestos catalizadores pueden estar soportados en los mismos o distintos soportes junto con un activador, o el activador puede usarse en forma no soportada, o puede depositarse en un soporte diferente de los compuestos catalizadores soportados, 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 sistema de catalizadores o compuesto catalizador de polimerización. Por ejemplo, los compuestos catalizadores de metalloceno pueden contener un ligando unido a polímero como se describe, por ejemplo, en las patentes US-5.473.202 y US-5.770.755. Los compuestos catalizadores de metalloceno se pueden secar por pulverización como se describe, por ejemplo, en la patente US-5.648.310. El soporte utilizado con los compuestos catalizadores de metalloceno puede estar funcionalizado, como se describe en EP 0 802 203, o al menos un sustituyente o grupo saliente se selecciona como se describe en la patente US-5.688.880.

Procedimientos de polimerización

Las resinas de polietileno descritas en el presente documento pueden prepararse mediante procesos de alta presión, solución, suspensión o fase gaseosa o una combinación de los mismos. Las resinas pueden prepararse en un solo reactor o en una combinación de reactores. Cuando se utilizan dos o más reactores, estos pueden disponerse en serie o en paralelo. Opcionalmente, el reactor es un reactor de polimerización en lecho fluidizado en fase gaseosa.

Puede usarse un reactor por etapas que emplea dos o más reactores en serie, donde un reactor puede producir, por ejemplo, un componente de elevado peso molecular y otro reactor puede producir un componente de bajo peso molecular. El polietileno puede producirse usando un reactor en fase gaseosa por etapas. Dichos sistemas de polimerización comerciales se describen, por ejemplo, en “Metallocene-Based Polyolefins, volumen 2”, en las páginas 366-378 (John Scheirs & W. Kaminsky, eds. John Wiley & Sons, Ltd. 2000); patentes US-5.665.818; 5.677.375; y 6.472.484; y EP 0 517 868 y EP 0 794 200.

Las resinas de polietileno descritas en el presente documento también pueden prepararse en un solo reactor en fase gaseosa individual.

Los procesos en fase gaseosa pueden utilizar un reactor de lecho fluidizado. Un reactor de lecho fluidizado puede incluir una zona de reacción y una denominada zona de reducción de la velocidad. La zona de reacción puede incluir un lecho de partículas de polímero en crecimiento, partículas de polímero formadas y una pequeña cantidad de partículas de catalizador fluidificadas 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 pueden enfriarse y comprimirse para formar líquidos que aumentan la capacidad de eliminación de calor de la corriente de gas circulante cuando se transmiten a la zona de reacción. Puede determinarse fácilmente una velocidad adecuada de flujo de gas mediante un experimento simple. La presencia de monómero gaseoso a la corriente de gas circulante puede ser a una velocidad igual a la velocidad a la que el producto de polímero particulado y el monómero asociado al mismo puede retirarse del reactor y la composición del gas que pasa a través del reactor puede ajustarse para mantener una composición gaseosa esencialmente en estado estacionario dentro de la zona de reacción. El gas que sale de la zona de reacción puede hacerse pasar a la zona de reducción de velocidad donde las partículas arrastradas se retiran. Las partículas y el polvo arrastrados más finos pueden retirarse en un ciclón y/o en un filtro fino. El gas puede hacerse pasar a través de un intercambiador de calor donde el calor de polimerización puede retirarse, comprimirse en un compresor y después devolverse a la zona de reacción. Los detalles adicionales del reactor y los medios para el funcionamiento del reactor se describen, por ejemplo, en las patentes US-3.709.853; US-4.003.712; US-4.011.382; US-4.302.566; US-4.543.399; US-4.882.400; US-5.352.749; y US-5.541.270; el documento EP 0802202; y la patente belga n.º 839.380.

La temperatura del reactor del proceso de lecho fluidizado puede variar de 30 °C o 40 °C o 50 °C a 90 °C o 100 °C o 110 °C o 120 °C o 150 °C. En general, la temperatura del reactor puede operarse a la temperatura más alta factible teniendo en cuenta la temperatura de sinterización del producto polimérico dentro del reactor. Independientemente del proceso utilizado para fabricar las poliolefinas, por ejemplo, polietileno bimodal, la temperatura de polimerización o la temperatura de reacción deben estar por debajo de la temperatura de fusión o "sinterización" del polímero que ha de formarse. Por lo tanto, el límite superior de temperatura puede ser la temperatura de fusión de la poliolefina producida en el reactor.

El gas hidrógeno puede usarse en la polimerización de olefinas para controlar las propiedades finales de la poliolefina, tal como se describe en "Polypropylene Handbook", en las páginas 76-78 (Hanser Publishers, 1996). La cantidad de hidrógeno en la polimerización puede expresarse como una relación molar con respecto al monómero polimerizable total, por ejemplo, etileno, o una mezcla de etileno y 1-hexeno o propileno. La cantidad de hidrógeno utilizada en el proceso de polimerización puede ser una cantidad necesaria para lograr la MFR o el FI deseados de la resina de poliolefina final. La cantidad de hidrógeno utilizada en el proceso de polimerización también puede ser una cantidad necesaria para lograr una distribución de peso molecular bimodal deseada entre el componente de elevado peso molecular y el componente de bajo peso molecular de una poliolefina bimodal.

El sistema de catalizadores también se puede usar para controlar adicionalmente las propiedades de la resina de polietileno. Por ejemplo, cuando se usa catalizador de recorte, la cantidad de catalizador de recorte puede ajustarse para modificar la relación en el reactor de los al menos dos compuestos catalizadores diferentes del sistema de catalizadores para lograr un índice de flujo o una división de índice de flujo deseados. El catalizador de recorte puede alimentarse directamente al reactor por separado de los otros compuestos catalizadores del sistema de catalizadores. El catalizador de recorte también puede mezclarse con los otros compuestos catalizadores del sistema de catalizadores antes de la alimentación al reactor. El catalizador de recorte también puede mezclarse continuamente con los otros compuestos del sistema de catalizadores y la mezcla resultante se alimenta continuamente al reactor. El catalizador de recorte puede mezclarse continuamente con un catalizador soportado y la mezcla resultante puede alimentarse continuamente al reactor. El catalizador de recorte puede ser un catalizador soportado o un catalizador no soportado. Cuando el catalizador de recorte es un catalizador no soportado, puede ser soportado 'en línea', por ejemplo, poniéndolo en contacto con un catalizador soportado antes de alimentarlo al reactor. El catalizador soportado puede comprender un activador o cocatalizador que puede activar el catalizador de recorte 'en línea' antes de alimentarlo al reactor.

El catalizador de recorte puede proporcionarse en una forma que sea igual o diferente de la de uno de los al menos dos compuestos catalizadores diferentes del sistema de catalizadores. Sin embargo, tras la activación por un activador o cocatalizador adecuado, la especie catalizadora activa resultado del catalizador de recorte puede ser la misma que la especie catalizadora activa resultado de uno de los al menos dos compuestos catalizadores diferentes del catalizador. El experto en la técnica apreciaría que, por ejemplo, un dihaluro de metaloceno y un dialquilo de metaloceno pueden producir las mismas especies activas de catalizador tras el tratamiento con un activador o cocatalizador adecuado. Por ejemplo, puede usarse un metaloceno tal como bis(n-butilciclopentadienil)circonio X₂ en forma de dicloruro para preparar un catalizador soportado. Cuando se usa como catalizador de recorte, puede proporcionarse en forma de dialquilo, tal como la forma de dimetilo. Esto puede ser ventajoso con respecto a la solubilidad cuando las formas de dialquilo pueden tener una solubilidad potenciada, por ejemplo, en hidrocarburos alifáticos.

La relación molar de hidrógeno a monómero total (H_2 :monómero) puede estar en un intervalo de más de 0,0001, más de 0,0005 o más de 0,001 y menos de 10, menos de 5, menos de 3 o menos de 0,10, donde un intervalo deseable puede incluir cualquier combinación de cualquier límite superior de relación molar con cualquier límite inferior de relación molar descrito en el presente documento. Expresado de otra manera, la cantidad de hidrógeno en el reactor en cualquier momento puede variar hasta 5.000 ppm, hasta 4.000 ppm o hasta 3.000 ppm, o entre 50 ppm y 5.000 ppm, o entre 500 ppm y 2.000 ppm.

Las presiones de uno o más reactores en un proceso de fase gaseosa (ya sea de una sola etapa o de dos o más etapas) pueden variar de 690 kPa (100 psig) a 3448 kPa (500 psig). Por ejemplo, pueden variar de 1379 kPa (200 psig) a 2759 kPa (400 psig) o de 1724 kPa (250 psig) a 2414 kPa (350 psig).

El sistema de catalizadores puede incluir un sistema de catalizadores soportado en sílice que incluye un compuesto catalizador que contiene Grupo 15 y metal y un compuesto catalizador de metaloceno. El sistema de catalizadores también puede incluir un catalizador de recorte que comprende un compuesto catalizador de metaloceno. También puede proporcionarse un activador o cocatalizador sobre el soporte, tal como MAO.

El sistema de catalizadores puede comprender dos o más compuestos catalizadores que comprenden un átomo de titanio, uno de circonio o uno de hafnio. El sistema de catalizadores puede comprender dos o más de:

(pentametilciclopentadienil)(propilciclopentadienil) MX_2 ,

(tetrametilciclopentadienil)(propilciclopentadienil) MX_2 ,

(tetrametilciclopentadienil)(butilciclopentadienil) MX_2 ,

$Me_2Si(indenil)_2MX_2$,

$Me_2Si(tetrahidroindenil)_2MX_2$,

(n-propil ciclopentadienil) $_2MX_2$,

(n-butil ciclopentadienil) $_2MX_2$,

(1-metil, 3-butil ciclopentadienil) $_2MX_2$,

$HN(CH_2CH_2N(2,4,6-Me_3fenil))_2MX_2$,

$HN(CH_2CH_2N(2,3,4,5,6-Me_5fenil))_2MX_2$,

(propil ciclopentadienil)(tetrametilciclopentadienil) MX_2 ,

(butil ciclopentadienil) $_2MX_2$,

(propil ciclopentadienil) $_2MX_2$ y mezclas de los mismos,

donde M es Zr o Hf, y X se selecciona de F, Cl, Br, I, Me, bencilo, CH_2SiMe_3 , y

alquilos o alquenos C_1 a C_5 .

El compuesto catalizador de metaloceno puede comprender:

(pentametilciclopentadienil)(propilciclopentadienil) MX_2 ,

(tetrametilciclopentadienil)(propilciclopentadienil) MX_2 ,

(tetrametilciclopentadienil)(butilciclopentadienil) MX_2 ,

$Me_2Si(indenil)_2MX_2$,

$Me_2Si(tetrahidroindenil)_2MX_2$,

(n-propil ciclopentadienil) $_2MX_2$,

(n-butil ciclopentadienil) $_2MX_2$,

(1-metil, 3-butil ciclopentadienil) $_2MX_2$,

(propil ciclopentadienil)(tetrametilciclopentadienil)MX₂,

(butil ciclopentadienil)₂MX₂,

5 (propil ciclopentadienil)₂MX₂ y mezclas de los mismos,

donde M es Zr o Hf, y X se selecciona de F, Cl, Br, I, Me, bencilo, CH₂SiMe₃ y alquilos o alquenos C₁ a C₅; y el compuesto catalizador que contiene Grupo 15 y metal puede comprender:

10 HN(CH₂CH₂N(2,4,6-Me₃fenil))₂MX₂ o

HN(CH₂CH₂N(2,3,4,5,6-Me₅fenil))₂MX₂,

donde M es Zr o Hf, y X se selecciona de F, Cl, Br, I, Me, bencilo, CH₂SiMe₃, y alquilos o alquenos C₁ a C₅.

15 El sistema de catalizadores puede usarse para producir una resina de polietileno bimodal o multimodal que tiene un índice de flujo en el intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 60 dg/min y una densidad mayor que o igual a aproximadamente 0,940 g/cc, tal como en el intervalo de aproximadamente 0,953 a aproximadamente 0,96 g/cc. Cuando se usa para producir una resina de polietileno bimodal o multimodal de este tipo en un reactor en fase gaseosa, 20 las condiciones del reactor pueden incluir una temperatura en el intervalo de aproximadamente 100 °C a aproximadamente 120 °C, tal como de aproximadamente 105 °C a aproximadamente 110 °C, y una relación de hidrógeno a etileno en el intervalo de aproximadamente 0,0010 a aproximadamente 0,0020, en base molar. Cuando el hinchamiento deseado es alto, la relación de hidrógeno a etileno puede controlarse para que sea inferior a aproximadamente 0,00140, en base molar; cuando el hinchamiento deseado es bajo, la relación de hidrógeno a etileno 25 puede controlarse para que sea superior a aproximadamente 0,00145 en base molar, tal como en el intervalo de aproximadamente 0,00145 a aproximadamente 0,00155, en base molar.

Usos finales

30 Las resinas de polietileno se pueden usar en una amplia variedad de productos y aplicaciones de uso final. Las resinas de polietileno también se pueden mezclar y/o coextrudir con cualquier otro polímero. Los ejemplos no limitativos de otros polímeros incluyen polietilenos lineales de baja densidad, elastómeros, plastómeros, polietileno de baja densidad y alta presión, polietilenos de alta densidad, polipropilenos y similares.

35 Las resinas de polietileno y mezclas de las mismas pueden ser útiles en operaciones de conformación tales como extrusión y coextrusión de películas, láminas y fibras, así como moldeo por soplado, moldeo por inyección y moldeo rotatorio. Las películas pueden incluir películas sopladas o fundidas formadas por coextrusión o por laminación útiles como película retráctil, película adhesiva, película estirable, películas de sellado, películas orientadas, envases de aperitivo, bolsas de trabajos pesados, bolsas de productos comestibles, envases de alimentos horneados y 40 congelados, envases médicos, recubrimientos industriales, membranas, etc. en aplicaciones de contacto con alimentos y no alimentarias. Las fibras pueden incluir hilado en estado fundido, hilado en solución y operaciones de fibra soplada en estado fundido para su uso en forma tejida o no tejida para fabricar filtros, telas de pañales, prendas médicas, geotextiles, etc. Los artículos extrudidos pueden incluir tubos médicos, revestimientos de alambres y cables, tuberías, geomembranas y revestimientos de charcas. Los artículos moldeados pueden incluir construcciones de capa 45 única y múltiples capas en forma de frascos, tanques, artículos huecos grandes, recipientes de alimentos rígidos y juguetes, etc.

Ejemplos

50 Debe entenderse que, aunque la presente descripción se ha descrito junto con las realizaciones específicas de la misma, la descripción anterior pretende ilustrar y no limitar el alcance de la descripción. Otros aspectos, ventajas y modificaciones serán evidentes para los expertos en la técnica a la que pertenece la descripción. Por lo tanto, los siguientes ejemplos se presentan para proporcionar a los expertos en la técnica una divulgación y descripción completas de cómo hacer y usar las resinas descritas, y no pretenden limitar el alcance de la descripción.

55 En los siguientes Ejemplos, se utilizó un catalizador soportado comercializado en abril de 2014 por Univation Technologies LLC, Houston, Texas como PRODIGY™ BMC-300 Catalyst junto con una solución de un catalizador de recorte que contenía uno de los compuestos catalizadores del catalizador soportado. Un catalizador de recorte ilustrativo está disponible a partir de abril de 2014 en Univation Technologies, LLC, Houston, Texas como UT-TR-300 Catalyst. El catalizador de recorte se suministró como una solución al 0,04 % en peso en Isopar-C.

Polimerización

65 El sistema de catalizadores se usó en polimerizaciones de etileno realizadas en un reactor de polimerización en fase gaseosa de lecho fluidizado a escala piloto. El reactor tenía un diámetro interno de 0,57 metros y una altura de lecho de 4,0 metros. El lecho fluidizado estaba formado por gránulos de polímero. El reactor se hizo funcionar para producir productos bimodales de moldeo por soplado. Las corrientes de alimentación gaseosa de etileno e hidrógeno se

introdujeron por debajo del lecho del reactor en la línea de gas de recirculación. Se usó comonomero de 1-hexeno. Los caudales individuales de etileno e hidrógeno se controlaron para mantener objetivos de composición fijos. La concentración de etileno se controló para mantener una presión parcial de etileno constante. El caudal de hidrógeno se controló para mantener una relación molar constante de hidrógeno a etileno. Las concentraciones de todos los gases se midieron mediante un cromatógrafo de gases en línea para garantizar una composición relativamente constante en la corriente de gas de reciclaje.

La relación en el reactor de los compuestos catalizadores del sistema de catalizadores se ajustó con una solución de un catalizador de recorte para controlar el índice de flujo del polietileno. Los componentes catalizadores se inyectaron directamente en el reactor y la velocidad de alimentación del catalizador se ajustó para mantener una velocidad de producción constante de polímero de aproximadamente 45 a 90 kg/h. El lecho de reacción de partículas de polímero en crecimiento se mantuvo en un estado fluidizado mediante el flujo continuo de la alimentación de reposición y el gas de reciclado a través de la zona de reacción. Se usó una velocidad superficial del gas de 0,6 a 0,8 metros/s para conseguir esto. El reactor se hizo funcionar a una presión total de 2170 kPa. El reactor se hizo funcionar a una temperatura de reacción constante de 106 °C.

El lecho fluidizado se mantuvo a un peso constante de aproximadamente 300 kg retirando una porción del lecho a una velocidad igual a la velocidad de formación del producto en partículas. La velocidad de formación del producto (la velocidad de producción del polímero) estaba en el intervalo de 40 a 50 kg/hora. El producto se retiró de forma semicontinua mediante una serie de válvulas en una cámara de volumen fijo. Este producto se purgó para eliminar los hidrocarburos arrastrados y se trató con una pequeña corriente de nitrógeno humidificado para desactivar cualquier cantidad traza de catalizador residual.

En un primer experimento, se establecieron las condiciones del proceso para fabricar una resina de alta MFR con un FI de aproximadamente 30. Esto se logró estableciendo la relación H_2/C_2 a aproximadamente 14,5 ppm/% en moles y estableciendo las tasas de alimentación relativas del catalizador PRODIGY™ BMC-300 y la solución de catalizador de recorte. La Tabla 1 resume las condiciones y los resultados. Los índices de flujo I_5 e I_{21} se midieron según la norma ASTM D1238 a 190 °C y 5 kg o 21,6 kg, respectivamente. La densidad se midió usando la norma ASTM D792.

TABLA 1: Producto de alta relación del flujo de fusión

Parámetro	Ajuste o resultado
Relación del analizador H_2/C_2 (ppm/% en moles)	14,5
Relación del analizador C_6/C_2	0,00146
Velocidad de alimentación de catalizador soportado (g/h) de una suspensión de aprox. el 23 % en peso	5,3
Tasa de alimentación de solución de catalizador de recorte (g/h)	47
Relación de compuesto catalizador en el reactor	aprox. 2,3
Índice de flujo (I_{21})	29,5
Relación del flujo de fusión (I_{21}/I_5)	38,8
Densidad (g/cc)	0,9617

Las condiciones del proceso se ajustaron para fabricar una resina de baja MFR con el FI objetivo de aproximadamente 30. Esto se logró ajustando la relación H_2/C_2 a aproximadamente 11,0 ppm/% en moles y las velocidades de alimentación de catalizador relativas como se muestra en la Tabla 2.

TABLA 2: Producto de baja relación del flujo de fusión

Parámetro	Ajuste o resultado
Relación del analizador H_2/C_2 (ppm/% en moles)	10,9
Relación del analizador C_6/C_2	0,00130
Velocidad de alimentación de catalizador soportado (g/h) de una suspensión de aprox. el 23 % en peso	4,7
Tasa de alimentación de solución de catalizador de recorte (g/h)	52
Relación de compuesto catalizador en el reactor	aprox. 1,9
Índice de flujo (I_{21})	31,2

TABLA 2: Producto de baja relación del flujo de fusión	
Parámetro	Ajuste o resultado
Relación del flujo de fusión (I_{21}/I_5)	25,8
Densidad (g/cc)	0,9594

Los resultados muestran que el ajuste simultáneo de la relación H_2/C_2 y la relación de los compuestos catalizadores en el reactor, permiten el control de la MFR manteniendo al mismo tiempo el FI sustancialmente constante.

- 5 Se realizaron más ejecuciones en la planta piloto variando la relación H_2/C_2 entre aproximadamente 10 ppm/% en moles y aproximadamente 15 ppm/% en moles y variando la relación del compuesto catalizador en el reactor entre aproximadamente 2,5 y aproximadamente 1,8. La Figura 1 ilustra los datos de MFR real (I_{21}/I_5) de las ejecuciones de la planta piloto representados frente a los resultados de un análisis por regresión de los datos (indicado como modelo de MFR). Puede observarse que existe una excelente concordancia entre la MFR real y la prevista. La Figura 2 ilustra
- 10 cómo la MFR modelada varía con FI a diferentes concentraciones de hidrógeno. Es evidente que para un índice de flujo dado, la relación MFR puede variar a través del ajuste de la relación H_2/C_2 . Además, a medida que la relación H_2/C_2 varía, la velocidad de alimentación del catalizador de recorte también puede variarse para mantener un FI sustancialmente constante y específico. Se apreciará que las relaciones reales utilizadas en la práctica para lograr el FI o la MFR objetivo podrían variar dependiendo, por ejemplo, de la escala del reactor, los niveles de impurezas en las corrientes de alimentación, el método de control de las condiciones del reactor y las mediciones de los parámetros del producto. Esto será evidente para el experto en la técnica.
- 15

Se sometieron a ensayo adicionalmente con respecto a las propiedades de hinchamiento dos resinas de polietileno, una de baja y otra de alta MFR, de las ejecuciones de la planta piloto. También se proporcionaron dos resinas comerciales para comparar las propiedades físicas y las características de hinchamiento. Las muestras comparativas incluyeron UNIVAL DMDA-6200, una resina de polietileno producida con un catalizador de cromo de alta densidad disponible en The Dow Chemical Company, Midland, Michigan, y HD9856B, una resina de polietileno de alta densidad derivada de un catalizador Ziegler-Natta disponible en ExxonMobil Chemical Company, Houston, Texas. En la Tabla

20

3 también se proporcionan propiedades de las resinas comparativas.

25

Tabla 3: Propiedades de resinas de la invención y comparativas				
Propiedad	1	2	DMDA-6200	HD985 6B
Índice de flujo (I_{21})	31,2	29,5	29,3	43,2
Relación del flujo de fusión (I_{21}/I_5)	25,8	38,8	19,5	20,8
Densidad (g/cc)	0,9594	0,9617	0,9531	0,9580

Hinchamiento en peso de resina

- Las características de hinchamiento de la resina se midieron en términos de peso del frasco. Se produjeron envases redondos industriales de 1,9 litros con asas en una máquina de moldeo por soplado y extrusión de lanzadera continua BEKUM H-121, equipada con un tornillo HDPE estándar de 60 mm, un cabezal BKZ75 y herramientas divergentes. Se usó UNIVAL DMDA-6200 como patrón de peso del frasco. Al comienzo de la medición de hinchamiento, las condiciones de la máquina se ajustaron de manera que se pudiera producir un frasco recortado de 53 +/- 0,4 g, con un rebaje inferior (cola) de dimensión aceptable (38,1 +/- 6,35 mm 1,5 +/- 0,25 pulgadas fuera del molde) a partir del UNIVAL DMDA -6200. Las condiciones de la máquina ajustadas fueron las siguientes: perfil de temperatura del extrusor (182,22 °C (360 °F)), velocidad del tornillo del extrusor (27,5 rpm), tiempo de ciclo (14 s) y separación de la matriz (13,5 %). El perfil de temperatura del extrusor, el tiempo del ciclo y la separación de la matriz se mantuvieron constantes en los ajustes determinados con la resina de control UNIVAL DMDA-6200 durante la medición del hinchamiento de las resinas de ensayo restantes. Después, la resina que ha de someterse a ensayo se moldeó por extrusión y soplado con las rpm ajustadas para proporcionar un peso de parísón de 75,3 +/- 0,4 g, lo que da como resultado un frasco recortado de 53 +/- 0,4 g en el caso de UNIVAL DMDA-6200 en las condiciones anteriores. El peso del frasco recortado se informó como el hinchamiento en peso de la resina.
- 30
- 35
- 40

- Los resultados del hinchamiento en peso del frasco se muestran en la Tabla 4. El efecto de la relación de hidrógeno a etileno en las características de hinchamiento en peso resultantes de la resina puede observarse comparando los resultados de la Resina 1 con los de la Resina 2, donde la mayor relación de hidrógeno a etileno dio como resultado una disminución significativa en el peso del frasco.
- 45

Tabla 4: Comparación de hinchamiento en peso		
Resina	Tipo	Hinchamiento en peso (g)
1	H ₂ /C ₂ baja	53,7
2	H ₂ /C ₂ alta	45,0
Ejemplo	DMDA-6200	52,9
Ejemplo	HD 9856B	43,8

También se puede observar que la muestra de bajo H₂/C₂ (Resina 1) tiene las características de alto hinchamiento de DMDA-6200, que es una resina catalizadora de cromo unimodal de alto hinchamiento, mientras que la muestra de alto H₂/C₂ (Resina 2) tiene las características de bajo hinchamiento de HD 9856B, que es una resina catalizadora Ziegler-Natta bimodal de bajo hinchamiento.

Otras propiedades del producto se recogen en la Tabla 5.

Tabla 5: Propiedades adicionales de las resinas inventivas y comparativas				
Propiedad	1	2	DMDA-6200	HD985 6B
ESCR 10 % IGEPAL (h)	97	140	19	109
Charpy (muesca, -30 °C) (kWh/m ² (kJ/m ²))	0,0023 (8,3)	0,00308 (11,1)	0,00167 (6,0)	0,0014 7 (5,3)
Resistencia en estado fundido, media (cN)	9,6	10,0	9,4	5,8

La resistencia en estado fundido se midió a 190 °C usando un Gottfert Rheotens™ conectado en serie a un reómetro capilar Rheo-Tester™ 2000. Se utilizó una matriz de capilar de 30 mm de longitud, 2 mm de diámetro y 180° de ángulo de entrada para extrudir la resina. La muestra se dejó fundir en el barril del reómetro durante diez minutos, seguido de la extrusión a través de la matriz a una velocidad de cizallamiento de aproximadamente 38,2 s⁻¹. A medida que la hebra de muestra se extrudía de la matriz, era captada por un par de ruedas de rotación inversa, que giran con velocidad creciente (aceleración de 2,4 mm/s²) y retiran la hebra. La resistencia del material contra la retirada se indica en un gráfico de la fuerza F (cN) frente a la velocidad de retirada v (mm/s). La velocidad inicial de las ruedas se ajusta de modo que sea igual a la velocidad de la hebra, de modo que se mide una fuerza inicial de aproximadamente cero. El ensayo finaliza con la rotura de la hebra. La resistencia en estado fundido se indica como la media de los valores de la fuerza de reducción registrados entre 60 y 100 mm/s.

Como es evidente a partir del contenido de la Tabla 5, las resinas de polietileno descritas en la presente descripción presentan propiedades físicas ventajosas tanto para un alto como para un bajo hinchamiento de la resina. Se apreciará que las realizaciones descritas en la presente descripción proporcionan un método para producir resinas de polietileno con MFR e hinchamiento de la resina objetivo simplemente manipulando las condiciones del proceso de polimerización utilizando un sistema de catalizadores único en una unidad de producción única.

Como se ha descrito anteriormente, las realizaciones descritas en la presente descripción proporcionan un método para adaptar la MFR y las características de hinchamiento en peso de una resina de polietileno. Específicamente, la adaptación puede realizarse durante el proceso de polimerización. La capacidad para adaptar el aumento de peso de la resina puede permitir ventajosamente que un productor de resina satisfaga las necesidades de sus clientes, adecuándose a las máquinas de moldeo por extrusión y soplado particulares que se usan, por ejemplo.

En aras de la brevedad, solo se describen explícitamente ciertos intervalos en la presente descripción. Sin embargo, los intervalos de cualquier límite inferior pueden combinarse con cualquier límite superior para recitar un intervalo no mencionado explícitamente, así como los intervalos de cualquier límite inferior pueden combinarse con cualquier otro límite inferior para recitar un intervalo no mencionado explícitamente; de la misma manera, los intervalos de cualquier límite superior pueden combinarse con cualquier otro límite superior para recitar un intervalo no mencionado explícitamente.

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir una resina de polietileno, comprendiendo el método:
poner en contacto etileno, hidrógeno y, opcionalmente, una o más olefinas diferentes, con un sistema de catalizadores; donde el sistema de catalizadores comprende al menos dos compuestos catalizadores diferentes; donde la polimerización se realiza en un solo reactor; ajustar la relación H_2/C_2 y ajustar la relación en el reactor de los compuestos catalizadores para modificar el hinchamiento de la resina y, opcionalmente, al mismo tiempo controlar el índice de flujo (FI); donde la resina de polietileno comprende unidades derivadas de etileno y, opcionalmente, una o más olefinas diferentes, donde la resina tiene una densidad mayor que o igual a $0,945 \text{ g/cm}^3$, medida según ASTM D792, una relación de flujo de fusión (I_{21}/I_5) en el intervalo de 10 a 60, medida según ASTM D1238 (I_{21} e I_5 medidos a 190°C y 21,6 kg o 5 kg de peso respectivamente), y un índice de flujo (I_{21}) en el intervalo de 2 a 60.
2. El método de la reivindicación 1 donde la relación de los al menos dos compuestos catalizadores diferentes se ajusta dentro de un intervalo de 0,1 a 10,0, en base molar.
3. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2 donde el sistema de catalizadores comprende al menos un compuesto catalizador de metaloceno y/o al menos un compuesto catalizador que contiene Grupo 15 y metal.
4. El método de la reivindicación 3 donde el sistema de catalizadores comprende bis(ciclopentadienil)circonio X_2 , donde el grupo ciclopentadienilo puede estar sustituido o no sustituido, y al menos uno de un bis(arilamido)circonio X_2 y un bis(cicloalquilamido)circonio X_2 , donde X representa un grupo saliente.
5. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 donde la resina de polietileno es una resina de bimodal o multimodal.
6. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde la relación de hidrógeno a etileno se ajusta dentro de un intervalo de 0,0001 a 0,01, en base molar.
7. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 donde la relación del al menos un componente que contiene Grupo 15 metal al componente de metaloceno se ajusta dentro de un intervalo de 0,5 a 6,0, en base molar.
8. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 donde la relación en el reactor de los dos compuestos catalizadores diferentes del sistema de catalizadores se ajusta entre 1,0 y 3.
9. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 donde el hinchamiento es hinchamiento en peso.

Figura 1

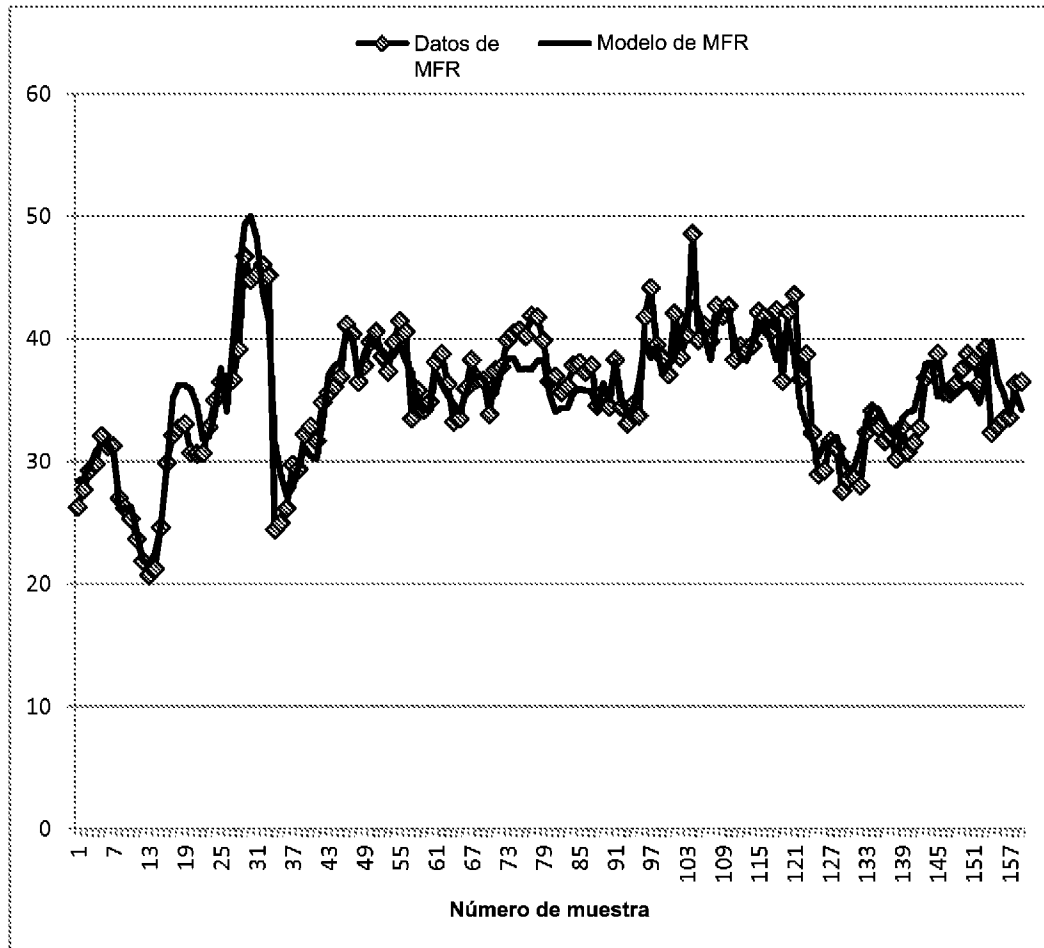


Figura 2

