



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 311 199**

51 Int. Cl.:
C08F 2/00 (2006.01)
C08F 10/00 (2006.01)
C08F 4/6592 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05257476 .1**
96 Fecha de presentación : **05.12.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1669372**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **14.06.2006**

54 Título: **Procedimiento para controlar uno o más de entre la proporción de polímero.**

30 Prioridad: **07.12.2004 US 6075**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.02.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.02.2009

73 Titular/es: **Nova Chemicals (International) S.A.**
avenue de la Gare 12
1700 Fribourg, CH

72 Inventor/es: **Hoang, Peter Phung Minh;**
Baar, Cliff Robert;
Ker, Victoia;
Zoricak, Peter y
Mesquita, Paul

74 Agente: **Ponti Sales, Adelaida**

ES 2 311 199 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).

ES 2 311 199 T3

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para controlar uno o más de entre la proporción de polímero.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para controlar la proporción entre el componente de elevado peso molecular y el componente de bajo peso molecular o la incorporación o disposición del comonomero (por ejemplo normal o inversa) en una resina bimodal producida en presencia de un sistema de catalizador mixto sobre el mismo soporte.

10 Los catalizadores de sitio único originales, de mediados de los ochenta, tales como un catalizador metaloceno, producían resina que presentan una polidispersividad estrecha (M_w/M_n), típicamente comprendida entre aproximadamente 2,5 y 3,5. Pronto se advirtió que la mezcla de dichas resinas o la utilización de un catalizador metaloceno diferente en el mismo reactor podía producir resinas bimodales, presentando cada componente una polidispersividad estrecha y presentando la mezcla una polidispersividad más amplia. Se consideraba que dichas resinas proporcionarían un buen equilibrio entre procesabilidad y propiedades físicas, tales como la resistencia de la resina. Existe un número creciente de patentes y solicitudes de patente en este campo.

15 La patente US nº 4.530.914, publicada el 23 de julio de 1985 de Ewen *et al.*, concedida a EXXON Research & Engineering Co., enseña la utilización en el mismo reactor de dos catalizadores metaloceno, presentando cada uno diferentes constantes de tasa de propagación y de terminación para las polimerizaciones del etileno. La combinación de catalizadores que se enseña en la patente no es la misma que la contemplada por la presente invención.

20 Existen varias patentes en las que se produce una resina bimodal que presentan una distribución controlada de pesos moleculares mediante la utilización de diferentes catalizadores de sitio único, tales como metaloceno en dos o más reactores en tándem. La solicitud de patente US nº 2002/0045711 de Backman *et al.*, publicada el 18 de abril de 2002, es ilustrativa de este tipo de técnica. La referencia proporciona enseñanzas apartadas de la presente invención en el aspecto de que la presente invención contempla la utilización de un reactor único, no reactores en tándem.

25 La patente US nº 6.309.997, publicada el 30 de octubre de 2001, enseña un catalizador de polimerización de olefina utilizando un ligando fenóxido (preferentemente una salicilaldimina) para la utilización en la polimerización de olefinas. La patente no proporciona enseñanza de la utilización de sistemas mixtos de catalizadores para resinas bimodales, ni enseña el control de procedimiento para modificar las características de un polímero, tales como la bimodalidad y la incorporación de comonomero.

30 La solicitud de patente US nº 2002/0077431 publicada el 20 de junio de 2002, de Whiteker, da a conocer un procedimiento para la polimerización y la oligomerización de olefinas en presencia de un sistema mixto de catalizadores en un único reactor. El sistema de catalizadores tal como se da a conocer comprende un primer componente similar al primer componente en el sistema de catalizadores de la presente invención, excepto en que por lo menos uno de los sustituyentes R^3 , R^4 , R^5 , R^8 , R^9 y R^{10} deben presentar un valor σ_p de Hammett (Hansch *et al.*, Chem. Rev. 91:165, 1991) superior a 0,2 (es decir, por lo menos uno de estos sustituyentes debe ser un grupo suficientemente aceptor de electrones (por ejemplo CF_3 , Br). En el procedimiento según la presente invención, la totalidad de R^3 , R^4 , R^5 , R^8 , R^9 y R^{10} son sustituyentes hidrocarbilo que presentan un valor de Hammett inferior a 0,2. Además, la referencia no enseña ni sugiere que puedan alterarse o controlarse la distribución de pesos moleculares de los componentes en el polímero resultante mediante la alteración o el control de las condiciones de reacción.

35 La presente invención proporciona procedimientos para controlar uno o más de entre la proporción entre el polímero de elevado peso molecular y el polímero de bajo peso molecular y la incorporación de comonomero, en una polimerización en lecho fluidizado continuo en fase gaseosa en un reactor único a una temperatura de entre 50°C y 120°C de una mezcla de reacción que comprende uno o más de entre hidrógeno, nitrógeno, hidrocarburos C_{1-7} no polimerizables y olefinas C_{2-8} que se polimerizan en presencia de un activador y un catalizador dual, en el que ambos componentes catalizadores se encuentran en el mismo soporte y la actividad de cada catalizador presenta una respuesta diferente a uno o más de entre temperatura, presión parcial de hidrógeno en la mezcla de reacción, presión parcial del etileno en la mezcla de reacción y la cantidad de nitrógeno y de hidrocarburos inertes en la mezcla de reacción,

60

65

ES 2 311 199 T3

(i) el primer componente de dicho catalizador dual comprende un catalizador de fórmula:

5

10

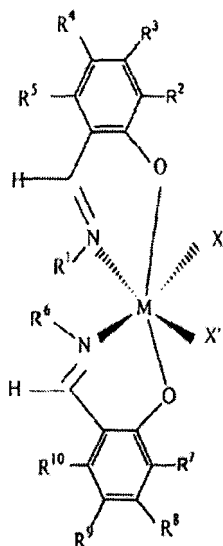
15

20

25

30

35

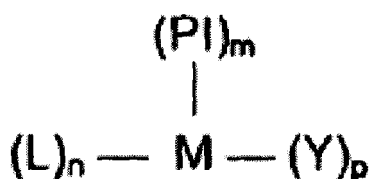


en la que M es Zr; R¹ y R⁶ se seleccionan independientemente de entre el grupo que consiste de radicales alquilo C₁₋₆ o arilo C₆₋₁₀; R² y R⁷ se seleccionan independientemente de entre el grupo que consiste de radicales alquilo C₃₋₅ secundario o terciario; R³, R⁴, R⁵, R⁸, R⁹ y R¹⁰ se seleccionan independientemente de entre el grupo que consiste de un átomo de hidrógeno, radicales alquilo C₁₋₄, radicales arilo C₆₋₁₀, radicales alcoxi C₁₋₄, sustituyentes que presentan un valor σ_p de Hammett inferior a 0,2; y X y X' se seleccionan de entre el grupo que consiste de un átomo de halógeno, radicales alquilo C₁₋₄, radicales arilalquilo C₇₋₁₂, radicales fenoxi C₆₋₁₀, radicales amido que pueden sustituirse con, como máximo, dos radicales alquilo C₁₋₄ y radicales alcoxi C₁₋₄, y

40

(ii) el segundo componente de dicho catalizador dual comprende un catalizador de fórmula:

45



50

55

en la que M es un metal de grupo 4; PI es un ligando fosfinimina; L es un ligando monoaniónico seleccionado de entre el grupo que consiste de un ligando de tipo ciclopentadienilo; Y es un ligando activable; m es 1 ó 2; n es 0 ó 1; y p es un número entero y la suma m+n+p es igual al estado de valencia de M, y en el que dicho procedimiento comprende una o más etapas seleccionadas de entre el grupo que consiste de:

60

65

- (a) alterar la temperatura de la reacción en por lo menos 2°C dentro del intervalo de entre 50°C y 120°C,
- (b) alterar la presión parcial del componente hidrógeno de la mezcla de reacción en por lo menos 0,02 psi (0,138 Kpa),
- (c) alterar la presión parcial de etileno en la mezcla de reacción en como mínimo 10 psi (68,94 kP), y
- (d) alterar la cantidad de hidrocarburo no polimerizable en la mezcla de reacción en, como mínimo, 0,5% molar.

ES 2 311 199 T3

La figura 1 muestra los perfiles de GPC de los polímeros producidos en los Ejemplos 1 y 2.

La figura 2 muestra los perfiles de GPC de los polímeros producidos en los Ejemplos 3 y 4.

5 La figura 3 muestra los perfiles de GPC de los polímeros producidos en los Ejemplos 4, 5 y 6.

La figura 4 muestra los perfiles de GPC-FTIR del polímero producido en el Ejemplo 7.

La figura 5 muestra los perfiles de GPC-FTIR del polímero producido en el Ejemplo 8.

10 La figura 6 muestra los perfiles de GPC de los polímeros producidos en los Ejemplos 7 y 9.

Tal como se utiliza en la presente especificación, los términos y expresiones siguientes presentan los significados siguientes:

15 La polidispersividad es la proporción entre el peso molecular medio en peso (según determinación mediante GPC) y el peso molecular medio en número (según determinación mediante GPC) (es decir M_w/M_n) de cualquier componente en la resina bimodal o en la resina bimodal *per se*.

20 El término "ciclopentadienilo" se refiere a un anillo de 5 carbonos que presentan enlaces deslocalizados dentro del anillo y que típicamente se encuentra unido al sitio activo del catalizador, generalmente un metal de grupo 4 (M) mediante enlaces η^5 .

25 La expresión catalizador mixto o catalizador dual o sistema de catalizadores en un solo medio de soporte se refiere a que sustancialmente ambos componentes (por ejemplo por lo menos aproximadamente 90% en peso, preferentemente más de 98% en peso de soporte contiene ambos catalizadores) se encuentran en el mismo soporte. Los componentes catalizadores pueden depositarse secuencialmente o simultáneamente sobre las mismas partículas de soporte. En otra forma de realización, el catalizador podría ser una mezcla de dos o más catalizadores, cada uno de los cuales se encuentra sobre el mismo tipo de soporte o sobre un tipo similar de soporte (por ejemplo diferentes catalizadores separadamente o soportados sobre soportes similares).

30 La polimerización en fase gaseosa de olefinas y particularmente de alfa-olefinas se ha conocido desde hace por lo menos aproximadamente 30 años. Generalmente una mezcla gaseosa que comprende entre 0 y 15% molar de hidrógeno, entre 0% y 30% molar de una o más alfa-olefinas C_{3-8} , entre 15% y 100% molar de etileno, y entre 0% y 75% molar de nitrógeno y/o un hidrocarburo no polimerizable a una temperatura de entre 50°C y 120°C, preferentemente entre 60°C y 120°C, más preferentemente entre 75°C y 110°C, y a presiones típicamente no superiores a 3.500 kPa (aproximadamente 500 psi), preferentemente no superior a 2.400 kPa (aproximadamente 350 psi) se polimeriza en presencia de un sistema mixto de catalizadores sobre un único soporte en un único reactor.

40 Los monómeros olefinas adecuados pueden ser etileno y monoolefinas y diolefinas C_{3-20} . Entre los monómeros preferentes se incluyen etileno y alfa-olefinas C_{3-8} no sustituidos o sustituidos con, como máximo, dos radicales alquilo C_{1-6} . Son ejemplos ilustrativos no limitativos de dichas alfa-olefinas, uno o más de entre propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno.

45 Los polímeros polietileno que pueden prepararse según el procedimiento de la presente invención típicamente comprenden, como mínimo, 60, preferentemente como mínimo 70, más preferentemente como mínimo 80% en peso de etileno y el equilibrio de una o más alfa-olefinas C_{3-8} , preferentemente seleccionadas de entre el grupo que consiste de 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno.

50 Los polímeros preparados según el procedimiento de la presente invención presentan una distribución de pesos moleculares bimodal o multimodal. En global, el peso molecular medio en peso (M_w) preferentemente se encuentra comprendido entre 50.000 y 10^7 , preferentemente entre 10^5 y 10^7 . Típicamente el polímero presenta una densidad superior a 0,912 g/cm³, preferentemente superior a 0,915 g/cm³, típicamente en comprendida en el intervalo de entre 0,917 g/cm³ y 0,960 g/cm³. Existe un componente de bajo peso molecular, que se observa como un pico u hombro en el análisis de GPC y existen uno o más componentes de elevado peso molecular, que también se observan como pico u hombro separado en un análisis de GPC. Generalmente, el componente de bajo peso molecular se encontrará presente en una cantidad comprendida entre 20 y 80, preferentemente entre 30 y 70, más preferentemente entre 35 y 65% en peso de la resina bimodal total. El componente de elevado peso molecular puede encontrarse presente en cantidades comprendidas entre 80 y 20, preferentemente entre 70 y 30, más preferentemente entre 65 y 35% en peso del polímero total.

60 El polietileno de bajo peso molecular puede presentar un peso molecular medio en peso superior a 5.000, típicamente de entre 10.000 y 140.000, preferentemente de entre 15.000 y 100.000, más preferentemente de entre 20.000 y 100.000, según estimación mediante deconvolución de una curva de GPC. El polietileno de bajo peso molecular puede presentar una polidispersividad (M_w/M_n) superior a 3, típicamente de entre 3 y 15, preferentemente de entre 5 y 12.

ES 2 311 199 T3

El polietileno de elevado peso molecular puede presentar un peso molecular medio en peso superior a 200.000, típicamente de entre 250.000 y 600.000 según determinación mediante deconvolución de un GPC. El polietileno de elevado peso molecular puede presentar una polidispersividad (M_w/M_n) inferior a 10, típicamente de entre 2 y 8.

Las resinas resultan adecuadas para la utilización en diversas aplicaciones, incluyendo película (soplada y moldeada), productos extrusionados, tales como tubos (para agua potable o para gas), productos rotomoldeados, productos moldeados por inyección y productos moldeados por soplado.

El sistema de catalizadores utilizado en el procedimiento de la presente invención puede soportarse sobre un soporte inorgánico o refractario, incluyendo, por ejemplo, alúmina, sílice y arcillas o arcillas modificadas o un soporte orgánico (incluyendo un soporte polimérico, tal como poliestireno o poliestireno reticulado). El soporte de catalizador puede ser una combinación de los componentes anteriormente definidos. Sin embargo, preferentemente ambos componentes catalizadores se soportan sobre el mismo soporte inorgánico o un soporte orgánico (por ejemplo polimérico) o soporte mixto. Entre algunos refractarios se incluyen sílice que puede tratarse para reducir los grupos hidroxilo y alúmina superficiales. El soporte o portador puede ser un sílice secado por pulverización. Generalmente, el soporte presentará un tamaño de partícula medio comprendido entre 0,1 y 1.000, preferentemente entre 10 y 150 μm . El soporte típicamente presentará un área superficial de por lo menos 100 m^2/g , preferentemente entre 150 y 1.500 m^2/g . El volumen de poro del soporte debería ser de por lo menos 0,2, preferentemente entre 0,3 y 5,0 ml/g .

Generalmente el soporte refractario o inorgánico puede calentarse a una temperatura de por lo menos 200°C durante, como máximo, 24 horas, típicamente a una temperatura de entre 500°C y 800°C durante 2 a 20, preferentemente 4 a 10 horas. El soporte resultante se encontrará libre de agua adsorbida y debería presentar un contenido de hidroxilos superficiales de entre 0,1 y 5 mmoles/g , preferentemente entre 0,5 y 3 mmoles/g .

Un sílice adecuado para la utilización en la presente invención presenta una elevada área superficial y es amorfo. Por ejemplo, los sílices disponibles comercialmente se comercializan bajo la marca comercial Sylopol® 958 y 955 de Davison Catalysts, una división de W.R. Grace and Company, y ES-70W de Ineos Silica.

La cantidad de grupos hidroxilo en el sílice puede determinarse según el procedimiento dado a conocer en J.B. Peri y A.L. Hensley, Jr., en: J. Phys. Chem. 72(8):2926, 1968.

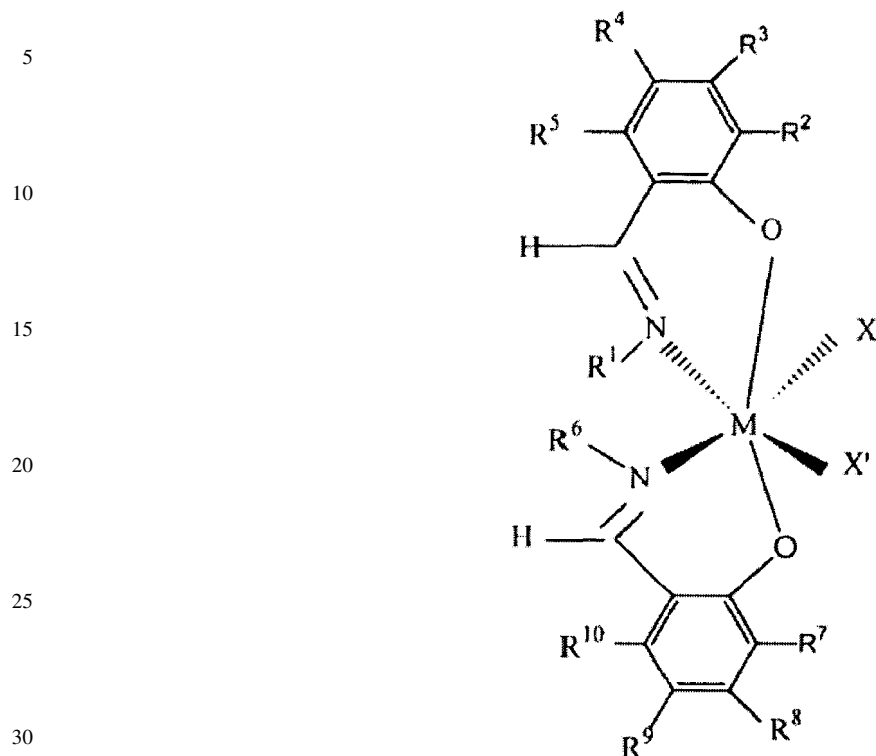
Aunque el calentamiento es el medio más preferente de eliminar los grupos OH presentes inherentemente en muchos portadores, tales como el sílice, los grupos OH también pueden eliminarse por otros medios de eliminación, tales como los medios químicos. Por ejemplo, puede hacerse reaccionar una proporción deseada de grupos OH con un agente químico adecuado, tal como un compuesto de aluminio reactivo con los hidroxilos (por ejemplo trietil-aluminio) o con un compuesto silano. Este procedimiento de tratamiento se ha dado a conocer en la literatura y dos ejemplos relevantes son: patente US nº 4.719.193 de Levine en 1988, y Noshay A. y Karol F.J. en: Transition Metal Catalyzed Polymerizations, editor R. Quirk, 396, 1989. Por ejemplo, el soporte puede tratarse con un compuesto de aluminio de fórmula $\text{Al}((\text{O})\text{aR}^1)_b\text{X}_{3-b}$, en la que a es 0 ó 1, b es un número entero comprendido entre 1 y 3, R^1 es un radical alquilo C_{1-8} , y X es un átomo de cloro. La cantidad de compuesto de aluminio es suficiente para que la cantidad de aluminio sobre el soporte previamente a la adición de los componentes catalizadores restantes es de entre 0% y 2,5% en peso, preferentemente de entre 0% y 2,0% en peso basado en el peso del soporte.

Los soportes de tipo arcilla también se tratan preferentemente para reducir el agua adsorbida y los grupos hidroxilo superficiales. Sin embargo, las arcillas pueden someterse adicionalmente a un procedimiento de intercambio iónico que puede tender a incrementar la separación o la distancia entre las capas contiguas de la estructura de la arcilla.

El soporte polimérico puede ser poliestireno reticulado que contiene como máximo 20% en peso, preferentemente menos de 10% en peso, más preferentemente entre 2% y 8% en peso de un agente reticulante, tal como divinil-benceno.

Según el procedimiento de la presente invención, los dos catalizadores se depositan sobre el mismo soporte (es decir, preferentemente ambos catalizadores deben encontrarse en cada partícula de soporte). Los catalizadores pueden utilizarse en una proporción molar de metal de transición activo de primer catalizador a segundo catalizador de entre 80:20 y 20:80, preferentemente de entre 60:40 y 40:60.

El primer catalizador comprende un catalizador de fórmula I:



35 en la que M es Zr; R¹ y R⁶ se seleccionan independientemente de entre el grupo que consiste de radicales alquilo C₁₋₆ o arilo C₆₋₁₀, preferentemente radicales ciclohexilo; R² y R⁷ se seleccionan independientemente de entre el grupo que consiste de radicales alquilo C₃₋₅ secundario o terciario, preferentemente radicales t-butilo; R³, R⁴, R⁵, R⁸, R⁹ y R¹⁰ se seleccionan independientemente de entre el grupo que consiste de un átomo de hidrógeno, radicales alquilo C₁₋₄, radicales arilo C₆₋₁₀, radicales alcoxi C₁₋₄, sustituyentes que presentan un valor σ_p de Hammett inferior a 0,2; y X y X' se seleccionan de entre el grupo que consiste de un átomo de halógeno, radicales alquilo C₁₋₄, radicales arilaquilo C₇₋₁₂, radicales fenoxi C₆₋₁₀, radicales amido que pueden sustituirse con, como máximo, dos radicales alquilo C₁₋₄ y radicales alcoxi C₁₋₄; preferentemente, un átomo de cloro, un radical metilo, un radical etilo y un radical bencilo.

45 En el primer catalizador (primer componente), preferentemente R⁴ y R⁹ se seleccionan de entre el grupo que consiste de un radical alcoxi C₁₋₄, más preferentemente radicales metoxi, y R³, R⁵, R⁸ y R¹⁰ son hidrógeno.

Tal como se ha indicado anteriormente, ninguno de entre R³, R⁴, R⁵, R⁸, R⁹ y R¹⁰ presenta un valor σ_p de Hammett (Hansch *et al.*, Chem. Rev. 91:165, 191) superior a 0,2.

50 La síntesis de los ligandos deseados del primer catalizador puede conseguirse mediante reacción de salicilaldehídos con aminas. La preparación de los salicilaldehídos necesarios pueden conseguirse utilizando técnicas sintéticas estándares.

55 La metalación de los ligandos puede conseguirse mediante reacción con reactivos básicos, tales como Zr(CH₂Ph)₄. La reacción de los ligandos con Zr(CH₂Ph)₄ se produce con eliminación de tolueno. Alternativamente, los ligandos pueden desprotonarse con reactivos, tales como BuLi, KH o metal Na y después hacerse reaccionar con haluros de metal, tales como ZrCl₄.

El segundo componente del sistema catalizador (segundo catalizador) es un catalizador de fórmula II:



ES 2 311 199 T3

en la que M es un metal de grupo 4, PI es un ligando fosfoinimina, L es un ligando monoaniónico seleccionado de entre el grupo que consiste de un ligando de tipo ciclopentadienilo, Y es un ligando activable, m es 1 ó 2, n es 0 ó 1 y p es un número entero y la suma m+n+p es igual al estado de valencia de M.

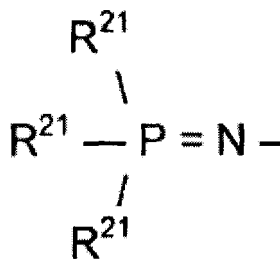
5 Los metales preferentes (M) son del grupo 4 (especialmente titanio, hafnio o circonio), siendo el titanio el más preferente.

El ligando fosfoinimina se define con la fórmula:

10

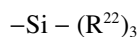
15

20



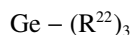
25 en la que cada R^{21} se selecciona independientemente de entre el grupo que consiste de un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, C_{1-20} , preferentemente radicales hidrocarbilo C_{1-10} que no se encuentran sustituidos o se encuentran sustituidos adicionalmente con un átomo de halógeno, un radical alcoxi C_{1-8} , un radical arilo o ariloxi C_{6-10} , un radical amido, un radical sililo de fórmula:

30



en la que cada R^{22} se selecciona independientemente de entre el grupo que consiste de hidrógeno, un radical alquilo o alcoxi C_{1-8} , y radicales arilo o ariloxi C_{6-10} , y un radical germanilo de fórmula:

35



en la que R^{22} es tal como se ha definido anteriormente.

40

Las fosfoiniminas preferentes son aquéllas en las que cada R^{21} es un radical hidrocarbilo, preferentemente un radical hidrocarbilo C_{1-6} . Más preferentemente, el ligando fosfoinimina es tris t-butil-fosfinimina.

45 En el segundo catalizador, preferentemente Y se selecciona de entre el grupo que consiste de un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un radical hidrocarbilo C_{1-10} , un radical alcoxi C_{1-10} , un radical óxido de arilo C_{5-10} , encontrándose cada uno de dichos radicales hidrocarbilo, alcoxi y óxido de arilo no sustituidos o sustituidos adicionalmente con uno o más sustituyentes seleccionados de entre el grupo que consiste de un átomo de halógeno, un radical alquilo C_{1-8} , un radical alcoxi C_{1-8} , un radical arilo o ariloxi C_{6-10} , un radical amido que no se encuentra sustituido o se encuentra sustituido por como máximo dos radicales alquilo C_{1-8} , y un radical fosfido que no se encuentra sustituido o se encuentra sustituido con como máximo dos radicales alquilo C_{1-8} . Más preferentemente, Y se selecciona de entre el grupo que consiste de un átomo de hidrógeno, un átomo de cloro y un radical alquilo C_{1-4} .

50

En el segundo componente del sistema catalizador (segundo catalizador), L es un ligando monoaniónico seleccionado de entre el grupo que consiste de un ligando de tipo ciclopentadienilo.

55

En el segundo componente del sistema catalizador (segundo catalizador), preferentemente L es un ligando de tipo ciclopentadienilo. Preferentemente, L es un ligando C_{5-13} que contiene un anillo de 5 carbonos con deslocalización de los enlaces dentro del anillo, unido al átomo de metal mediante enlaces η^5 y encontrándose dicho ligando no sustituido o como máximo completamente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados de entre el grupo que consiste de radicales hidrocarbilo C_{1-10} en los que los sustituyentes hidrocarbilo no se encuentran sustituidos o sustituidos adicionalmente con uno o más sustituyentes seleccionados de entre el grupo que consiste de un átomo de halógeno y un radical alquilo C_{1-8} , un átomo de halógeno, un radical alcoxi C_{1-8} , un radical arilo o ariloxi C_{6-10} , un radical amido que no se encuentra sustituido o se encuentra sustituido con, como máximo, dos radicales alquilo C_{1-8} , un radical fosfido que no se encuentra sustituido o se encuentra sustituido con, como máximo, dos radicales alquilo C_{1-8} , radicales sililo de fórmula $-Si-(R)_3$, en la que cada R se selecciona independientemente de entre el grupo que consiste de hidrógeno, un radical alquilo o alcoxi C_{1-8} y radicales arilo o ariloxi C_{6-10} , y radicales germanilo de fórmula $Ge-(R)_3$, en la que R es tal como se ha definido anteriormente. Más preferentemente, el ligando de tipo ciclopentadienilo se selecciona de entre el grupo que consiste de un radical ciclopentadienilo, un radical indenilo y un radical fluorenilo.

65

ES 2 311 199 T3

Los sistemas catalizadores (por ejemplo el primer y el segundo catalizador) pueden activarse con un activador seleccionado de entre el grupo que consiste de:

(i) un compuesto complejo de aluminio de fórmula $R^{12}_2AlO(R^{12}AlO)_mAIR^{12}_2$, en la que cada R^{12} se selecciona independientemente de entre el grupo que consiste de radicales hidrocarbilo C_{1-20} y m está comprendido entre 3 y 50, y opcionalmente un fenol impedido, proporcionando una proporción molar de Al:fenol impedido de entre 2:1 y 5:1 en caso de encontrarse presente el fenol impedido,

(ii) activadores iónicos seleccionados de entre el grupo que consiste de:

(A) compuestos de fórmula $[R^{13}]^+[B(R^{14})_4]^-$, en la que B es un átomo de boro, R^{13} es un catión aromático C_{5-7} cíclico o un catión trifenilmetilo y cada R^{14} se selecciona independientemente de entre el grupo que consiste de radicales fenilo que no se encuentran sustituidos o se encuentran sustituidos con 3 a 5 sustituyentes seleccionados de entre el grupo que consiste de un átomo de flúor, un radical alquilo o alcoxi C_{1-4} que no se encuentra sustituido o se encuentra sustituido con un átomo de flúor, y un radical sililo de fórmula $-Si-(R^{15})_3$, en la que cada R^{15} se selecciona independientemente de entre el grupo que consiste de un átomo de hidrógeno y un radical alquilo C_{1-4} , y

(B) compuestos de fórmula $[(R^{18})_tZH]^+[B(R^{14})_4]^-$, en la que B es un átomo de boro, H es un átomo de hidrógeno, Z es un átomo de nitrógeno o un átomo de fósforo, t es 2 ó 3, y R^{18} se selecciona de entre el grupo que consiste de radicales alquilo C_{1-8} , un radical fenilo que no se encuentra sustituido o se encuentra sustituido con, como máximo, tres radicales alquilo C_{1-4} , o un R^{18} conjuntamente con el átomo de nitrógeno puede formar un radical anilinio y R^{14} es tal como se ha definido anteriormente, y

(C) compuestos de fórmula $B(R^{14})_3$, en la que R^{14} es tal como se ha definido anteriormente, y

(iii) mezclas de (i) e (ii).

Preferentemente el activador es un compuesto complejo de aluminio de fórmula $R^{12}_2AlO(R^{12}AlO)_mAIR^{12}_2$, en la que cada R^{12} se selecciona independientemente de entre el grupo que consiste de radicales hidrocarbilo C_{1-20} y m está comprendida entre 3 y 50, y opcionalmente un fenol impedido, proporcionando una proporción molar de Al:fenol impedido de entre 2:1 y 5:1 en caso de encontrarse presente el fenol impedido. En el compuesto de aluminio preferentemente, R^{12} es radical metilo y m se encuentra comprendida entre 10 y 40. La proporción molar preferente de Al:fenol impedido, en caso de encontrarse presente, se encuentra comprendida entre 3,25:1 y 4,50:1. Preferentemente, el fenol se encuentra sustituido en la posición 2, 4 y 6 con un radical alquilo C_{2-6} . Deseablemente el fenol impedido es 2,6-di-terc-butil-4-etilfenol.

Los compuestos de aluminio (alumoxanos y opcionalmente fenol impedido) se utilizan típicamente como activadores en exceso molar sustancial en comparación con la cantidad de metal en el catalizador. Resultan preferentes las proporciones molares de aluminio:metal de transición comprendidas entre 10:1 y 10.000:1, más preferentemente entre 10:1 y 500:1, especialmente entre 10:1 y 50:1.

Los activadores iónicos son bien conocidos por los expertos en la materia. El "activador iónico" puede abstraer un ligando activable de manera que ioniza el centro del catalizador, formando un catión, aunque sin unirse covalentemente al catalizador, y proporcionando suficiente distancia entre el catalizador y el activador ionizante para permitir que una olefina polimerizable se introduzca en el sitio activo resultante.

Entre los ejemplos de activadores iónicos se incluyen:

trietilamonio tetra(fenil)boro,

tripropilamonio tetra(fenil)boro,

tri(n-butil)amonio tetra(fenil)boro,

trimetilamonio tetr(p-tolil)boro,

trimetilamonio tetra(o-tolil)boro,

tributilamonio tetra(pentafluorofenil)boro,

tripropilamonio tetra(o,p-dimetilfenil)boro,

tributilamonio tetra(m,m-dimetilfenil)boro,

ES 2 311 199 T3

- tributilamonio tetra(p-trifluorometilfenil)boro,
tributilamonio tetra(pentafluorofenil)boro,
5 tri(n-butil)amonio tetra(o-tolil)boro,
N,N-dimetilanilinio tetra(fenil)boro,
N,N-dietilanilinio tetra(fenil)boro,
10 N,N-dietilanilinio tetra(fenil)n-butilboro,
di-(isopropil)amonio tetra(pentafluorofenil)boro,
15 diciclohexilamonio tetra(fenil)boro,
trifenilfosfonio tetra(fenil)boro,
tri(metilfenil)fosfonio tetra(fenil)boro,
20 tri(dimetilfenil)fosfonio tetra(fenil)boro,
tetracispentafluorofenilborato de tropilio,
25 tetracispentafluorofenilborato de trifenilmetilio,
feniltrispentafluorofenilborato de tropilio,
feniltrispentafluorofenilborato de trifenilmetilio,
30 (diazonio)feniltrispentafluorofenilborato de benceno,
tetracis(2,3,5,6-tetrafluorofenil)borato de tropilio,
35 tetracis(2,3,5,6-tetrafluorofenil)borato de trifenilmetilio,
tetracis(3,4,5-trifluorofenil)borato de tropilio,
tetracis(3,4,5-trifluorofenilo)borato de benceno(diazonio),
40 tetracis(1,2,2-trifluoroetenil)borato de tropilio,
tetracis(1,2,2-trifluoroetenil)borato de trifenilmetilio,
45 tetracis(2,3,4,5-tetrafluorofenil)borato de tropilio, y
tetracis(2,3,4,5-tetrafluorofenil)borato de trifenilmetilio.

50 Entre los activadores iónicos disponibles comercialmente se incluyen:

N,N-dimetilnilitiotetracispentafluorofenilborato, trifenilmetilio tetracispentafluorofenilborato (tritolborato), y trispentafluorofenilborano.

55 Los activadores iónicos pueden utilizarse en cantidades que proporcionen una proporción molar de metal de transición a boro comprendidas entre 1:1 y 1:6, preferentemente entre 1:1 y 1:2.

60 Tal como se ha indicado anteriormente, la mezcla de reacción en un proceso en fase gaseosa típicamente comprende entre 0 y 15% molar de hidrógeno, entre 0 y 30% molar de una o más alfaolefinas C_{3-8} , entre 15 y 100% molar de etileno, y entre 0 y 75% molar de uno o más gases no reactivos. Los gases no reactivos pueden seleccionarse de entre el grupo que consiste de nitrógeno y un hidrocarburo C_{1-7} no polimerizable, tal como alcano (por ejemplo butano, isopentano).

65 Según la presente invención, los solicitantes han descubierto que resulta posible controlar la proporción entre los componentes de alto y bajo peso molecular y el contenido de comonomero en las fracciones de alto y bajo peso molecular meramente controlando (modificando) una o más de las condiciones siguientes: una o más etapas seleccionadas de entre el grupo que consiste de:

ES 2 311 199 T3

- (a) alterar la temperatura de la reacción por lo menos en 2°C, típicamente en 3°C a 20°C, más preferentemente en 4°C a 12°C, dentro del intervalo de entre 50°C y 120°C,
- 5 (b) alterar la presión parcial del componente hidrógeno de la mezcla de reacción en por lo menos 0,02 psi (0,138 kPa), típicamente entre 0,05 y 1 psi (0,345 a 6,894 kPa),
- (c) alterar la presión de etileno en la mezcla de reacción en como mínimo 10 psi (68,94 kPa) (típicamente entre 15 y 50 psi (103,4 a 334,7 kPa), y
- 10 (d) alterar la cantidad de hidrocarburo no polimerizable en la mezcla de reacción en como mínimo 0,5% molar, típicamente en 1 a 20, más preferentemente en 3 a 12% molar.

La reacción tiene lugar en un reactor de una única fase gaseosa. El producto se extrae del reactor por medios convencionales y se desgasifica y se trata adicionalmente.

15 La resina resultante típicamente puede formarse en un compuesto, sea el fabricante o el manipulador (por ejemplo la compañía que convierte los pellets de resina en el producto final). La mezcla puede contener rellenos, pigmentos y otros aditivos. Típicamente los rellenos son aditivos inertes, tales como arcilla, talco, TiO₂ y carbonato cálcico que puede añadirse a la poliolefina en cantidades comprendidas entre 0% y 50% en peso, preferentemente inferiores a 30% en peso. La resina puede contener cantidades típicas de antioxidantes y termoestabilizadores y fotoestabilizadores, tales como combinaciones de fenoles impedidos y uno o más de entre fosfatos, fosfitos y fosfonitos, típicamente en cantidades inferiores a 0,5% en peso basado en el peso de la resina. También pueden añadirse pigmentos, tales como negro de carbono, a la resina en cantidades reducidas.

25 En la fabricación de tubería y otros productos, la mezcla de resina de polietileno puede contener un agente nucleante en cantidades comprendidas entre 1.500 y 10.000 partes por millón (ppm) basado en el peso de la poliolefina. Preferentemente el agente nucleante se utiliza en cantidades comprendidas entre 2.000 y 8.000 ppm, más preferentemente de entre 2.000 y 5.000 ppm basado en el peso de la poliolefina.

30 El agente nucleante puede seleccionarse de entre el grupo que consiste de dibencilidén sorbitol, di(p-metil bencilidén)sorbitol, di(o-metil-bencilidén)sorbitol, di(p-etilbencilidén)sorbitol, bis(3,4-dimetilbencilidén)sorbitol, bis(3,4-dietilbencilidén)sorbitol y bis(trimetilbencilidén)sorbitol. Un agente nucleante disponible comercialmente es el bis(3,4-dimetilbencilidén)sorbitol.

35 A continuación, la presente invención se ilustra mediante los ejemplos siguientes:

Ejemplos

Parte experimental

40 En los experimentos, se utilizaron las abreviaturas siguientes.

THF=tetrahidrofurano

45 TMS=trimetilsililo.

Se determinaron la distribución de pesos moleculares y los pesos moleculares medios (Mw, Mn, Mz) de las resinas utilizando la cromatografía de permeación en gel a temperatura elevada (GPC) según la norma ASTM D6474: "Standard Test Method for Determining Molecular Weight Distribution and Molecular Weight Averages of Polyolefins". El sistema se calibró utilizando los estándares de 16 poliestirenos (Mw/Mn<1.1) en el intervalo de Mw de entre 5x10³ y 8x10⁶ y 3 estándares de hidrocarburo: C60, C40 y C20.

Las condiciones operativas se listan a continuación:

55	Aparato de GPC:	Polymer Laboratories® 220 dotado de un detector de índice refractivo
	Software:	Viscotek® DM 400 Data Manager con software Trisec®
60	Columnas:	4 Shodex® AT-800/serie S estireno-divinilbenceno reticulado con tamaños de poro 10 ³ Å, 10 ⁴ Å, 10 ⁵ Å, 10 ⁶ Å
	Fase móvil:	1,2,4-triclorobenceno
	Temperatura:	140°C
65	Caudal:	1,0 ml/minuto

ES 2 311 199 T3

Preparación de las muestras: Las muestras se disolvieron en 1,2,4-triclorobenceno mediante calentamiento en una rueda giratoria durante cuatro horas a 150°C

Filtración de las muestras: No

Concentración de las muestras: 0,1% (p/v)

La determinación de la frecuencia de ramificación como función del peso molecular se llevó a cabo utilizando cromatografía de permeación en gel (GPC) a temperatura elevada y FT-IR del eluyente. Para la calibración se utilizaron estándares de polietileno con un contenido conocido de ramas, poliestireno e hidrocarburos de peso molecular conocido.

A continuación se proporcionan las condiciones operativas:

Instrumento de GPC: Waters® 150 dotado de un detector de índice refractivo

Instrumento de IR: Nicolet Magna® 750 con una celda de flujo Polymer Labs®

Software: Omnic® 5.1 FT-IR

Columnas: 4 Shodex® AT-800/serie S estireno-divinilbenceno reticulado con tamaños de poro 103 Å, 104 Å, 105 Å y 106 Å

Fase móvil: 1,2,4-triclorobenceno

Temperatura: 140°C

Caudal: 1,0 ml/minuto

Preparación de las muestras: Las muestras se disolvieron en 1,2,4-triclorobenceno mediante calentamiento en una rueda giratoria durante cinco horas a 150°C

Filtración de las muestras: No

Concentración de las muestras: 4 mg/g

Síntesis del componente 1 de catalizador

Se añadió gota a gota EtMgBr (100 ml, solución 3 M en éter dietílico) a una solución de 4-metoxi-2-terc-butil-fenol (290 mmoles) en tetrahidrofurano (THF) (350 ml) a temperatura ambiente, proporcionando una solución ámbar. Tras 2 horas de agitación, se añadió tolueno (250 ml) y se eliminaron mediante destilación el éter y el THF. A continuación, se añadieron trietilamina (60,6 ml) y paraformaldehído (21,8 g) en forma de suspensión blanca en tolueno. La reacción se agitó durante la noche, seguido de calentamiento durante 2 horas a 95°C, proporcionando una solución naranja turbio. La mezcla de reacción resultante se vertió en HCl 1 M bajo enfriamiento a 0°C. La capa orgánica se separó y la fase acuosa se extrajo con éter dietílico. Las fases orgánicas agrupadas se secaron sobre Na₂SO₄, y después se evaporaron, proporcionando un material naranja aceitoso. El aceite se disolvió en etanol (250 ml) y a la solución naranja transparente se añadió ciclohexilamina (32,9 ml). La reacción se agitó durante 48 horas, proporcionando una solución naranja oscuro. La solución se enfrió en un congelador, causando la separación de un sólido cristalino amarillo. El producto se aisló mediante filtración y se lavó con etanol frío. El producto imina (54 mmoles) se disolvió en THF (200 ml) y se añadió gota a gota a una suspensión bajo agitación de exceso de NaH (70 mmoles) en THF (250 ml). La suspensión amarilla se agitó durante 48 horas, el exceso de NaH se eliminó mediante filtración y el solvente se eliminó, proporcionando un sólido amarillo brillante. La sal sódica (46 mmoles) se disolvió en THF (150 ml) y se añadió a una suspensión de ZrCl₄·THF₂ (23 mmoles) en THF (150 ml). La suspensión amarilla resultante se agitó durante 48 horas. El solvente se eliminó, proporcionando producto impuro en forma de un residuo amarillo muy poco soluble. El material crudo se extrajo con varias partes de CH₂Cl₂, seguido de filtración y eliminación del solvente, proporcionando un sólido amarillo que se lavó adicionalmente con CH₂Cl₂/éter frío para eliminar el ligando no reaccionado.

Síntesis de (tBu₃PN)(n-BuCpC₆F₅)TiCl₂

Se disolvió ciclopentadieno sódico (615 mmoles) en tetrahidrofurano y se añadió una solución de perfluorobenceno (309 mmoles) en forma de solución 1:1 con THF durante un periodo de 20 minutos. La mezcla resultante se mantuvo durante 3 horas a 60°C, se dejó enfriar, después se añadió mediante transferencia con cánula a clorotrimetilsilano neto (60 ml) a 0°C durante 15 minutos. La reacción se dejó que se calentase hasta la temperatura ambiente durante 30 minutos, seguido de concentración lenta durante un periodo de 3 horas para eliminar el exceso de clorotrimetilsilano y solventes. El sólido húmedo resultante se mezcló en suspensión en heptano y se filtró. La concentración del filtrado de

ES 2 311 199 T3

heptano proporcionó $(\text{TMS})(\text{C}_6\text{F}_5)\text{C}_5\text{H}_4$ crudo en forma de un aceite marrón que se utilizó sin purificación posterior. Se disolvió $(\text{TMS})(\text{C}_6\text{F}_5)\text{C}_5\text{H}_4$ (50 mmoles) en THF y se enfrió a 0°C . La solución se trató con n-BuLi (50 mmoles), que se añadió gota a gota. Tras agitar durante 10 minutos a 0°C , la reacción se dejó que se calentase hasta la temperatura ambiente y se agitó durante 1 hora más. Se preparó una solución fría de bromuro de n-butilo (50 mmoles) en THF (35 ml), y a ésta se añadió la solución de $[(\text{TMS})(\text{C}_6\text{F}_5)\text{C}_5\text{H}_3]\text{Li}$. La mezcla resultante se agitó durante 2 horas y el THF se eliminó mediante evaporación bajo vacío. El residuo se extrajo en heptano (150 ml), se filtró y el solvente se evaporó. Se añadió TiCl_4 (60 mmoles) al $(\text{n-Bu})(\text{TMS})(\text{C}_6\text{F}_5)\text{C}_5\text{H}_3$ con una pipeta y la solución se calentó hasta 60°C durante 3 horas. La eliminación del exceso de TiCl_4 bajo vacío proporcionó un aceite espeso. La adición de pentano causó la precipitación inmediata del producto $(\text{nBu})(\text{C}_6\text{F}_5)\text{C}_5\text{H}_3\text{TiCl}_3$ que se aisló mediante filtración. Se mezcló el $(\text{nBu})(\text{C}_6\text{F}_5)\text{C}_5\text{H}_3\text{TiCl}_3$ (15,6 mmoles) con $(\text{tBu})_3\text{PN-TMS}$ (15,6 mmoles) en tolueno y se agitó durante la noche a temperatura ambiente. La solución se filtró y el solvente se eliminó, proporcionando el producto deseado.

Síntesis de $(\text{tBu}_3\text{PN})(\text{n-hexilC}_6\text{F}_5\text{Cp})\text{TiCl}_2$

Se disolvió $(\text{TMS})(\text{C}_6\text{F}_5)\text{C}_5\text{H}_4$ (160 mmoles, preparados tal como se ha indicado anteriormente) en THF y se enfrió hasta -40°C . La solución se trató con n-BuLi (160 mmoles), que se añadió gota a gota. Tras agitar durante 10 minutos a 0°C , se dejó que la reacción se calentase hasta la temperatura ambiente y se agitó durante 30 minutos adicionales. A una solución de bromuro de n-hexilo (240 mmoles) en THF (100 ml) se añadió la solución de $[(\text{TMS})(\text{C}_6\text{F}_5)\text{C}_5\text{H}_3]\text{Li}$ a 0°C . La mezcla resultante se agitó durante la noche a temperatura ambiente y los volátiles se eliminaron *in vacuo*. La destilación en el vacío del residuo crudo proporcionó $(\text{n-hexil})(\text{TMS})(\text{C}_6\text{F}_5)\text{C}_5\text{H}_3$ suficientemente puro para la utilización en la etapa siguiente. Se hizo reaccionar TiCl_4 (48 mmoles) lavado con $(\text{n-hexil})(\text{TMS})(\text{C}_6\text{F}_5)\text{C}_5\text{H}_3$ (40 mmoles) a 60°C . Tras 3 horas, se eliminaron los volátiles y el residuo se trituró con heptano, proporcionando $(\text{n-hexil-C}_6\text{F}_5\text{Cp})\text{TiCl}_3$ que se utilizó directamente en la etapa siguiente. Se dosificó $(\text{n-hexilC}_6\text{F}_5\text{Cp})\text{TiCl}_3$ (24 mmoles) en un matraz con $\text{tBu}_3\text{PN-TMS}$ (18 mmoles) y se añadió tolueno (40 ml). La mezcla se agitó a 100°C durante 2,5 horas y el solvente se eliminó, proporcionando un aceite. La adición de heptano precipitó el producto deseado en forma de polvos amarillos que se aislaron mediante filtración y se lavaron adicionalmente con heptano.

Preparación de aluminoxano soportado en sílice (MAO)

Se calcinó sílice Sylopol® XPO-2408, adquirido de Grace Davison, mediante fluidización con aire a 200°C durante 2 horas y posteriormente con nitrógeno a 600°C durante 6 horas. Se añadieron 44,6 gramos del sílice calcinado en 100 ml de tolueno. Se añadieron 150,7 g de una solución MAO que contenía 4,5% en peso de Al adquirida de Albemarle a la suspensión de sílice. La mezcla se agitó durante 1 hora a temperatura ambiente. El solvente se eliminó en el vacío, rindiendo un sólido de flujo libre que contenía 11,5% en peso de Al.

Ejemplo 1

Preparación de catalizador A

En una caja de guantes, se mezclaron en suspensión en 25 ml de tolueno 1,37 g de MAO soportada en sílice preparada anteriormente. Separadamente, se disolvieron 18 mg de catalizador componente 1 en 10 ml de tolueno y se disolvieron 16 mg de $(\text{tBu}_3\text{PN})(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{n-Bu})\text{CpTiCl}_2$ en 10 ml de tolueno. Ambas soluciones de catalizador se añadieron simultáneamente a la suspensión de sílice. Tras una hora de agitación, la suspensión se filtró, rindiendo un filtrado transparente. El componente sólido se lavó dos veces con tolueno, y una vez con heptano. El producto final se secó *in vacuo* a 300 mTorr (40 Pa) y se almacenó bajo nitrógeno hasta la utilización.

Polimerización

Se calentó un reactor autoclave de 2 litros a 100°C durante 1 hora y se purgó por completo con nitrógeno. Se añadieron 160 g de NaCl, presecado en un horno a 160°C durante por lo menos una semana, en el reactor, que posteriormente se purgó por presión tres veces con nitrógeno y dos veces con etileno a 100°C . A continuación, el reactor se enfrió hasta 90°C y se añadió una alícuota de 25% en peso de triisobutil-aluminio (TiBAL). La cantidad de TiBAL era suficiente para que la proporción molar de TiBAL a la cantidad total de metal de transición en el catalizador que debía añadirse era de aproximadamente 500:1. Seguidamente, se añadieron 2,0 ml de 1-hexeno purificado y el reactor se presurizó con 100 psig (689,4 kPa según medición) de etileno. Se utilizaron 150 psig (1.034 kPa según medición) de etileno para empujar 30,9 mg de catalizador B desde tubo de catalizador hasta el interior del reactor para iniciar la reacción. Durante la polimerización, se mantuvo constante la presión del reactor con 200 psig (1.378 kPa según medición) de etileno y se alimentó 1-hexeno continuamente en el reactor en forma de tasa de alimentación de etileno de 10% en peso utilizando un controlador de flujo de masa. La polimerización se llevó a cabo a 90°C durante 1 hora, rindiendo 38,0 g de polímero.

Ejemplo 2

El procedimiento fue el mismo que en el Ejemplo 1, excepto en que se utilizaron 27,5 mg de catalizador A para la polimerización y se precargaron 0,6 psi (4,1 kPa según medición) de hidrógeno en el reactor antes de la polimerización, rindiendo 65,5 g de polímero.

ES 2 311 199 T3

Los perfiles de GPC de los polímeros producidos en los Ejemplos 1 y 2 se muestran en la figura 1. En ausencia de hidrógeno, se produjo un polímero con distribución bimodal de MW. Sin embargo, en presencia de hidrógeno, el pico correspondiente a la fracción de elevado MW se desplazó a un MW más bajo, resultando en un polímero unimodal. Por lo tanto, mediante el ajuste del nivel de hidrógeno en el reactor, puede controlarse la polidispersividad de los polímeros, modificándolos de una distribución unimodal en una distribución ancha o bimodal.

Ejemplo 3

Preparación de catalizador B

En una caja de guantes, se mezclaron en suspensión en 400 ml de tolueno 137 g de MAO soportado en sílice preparado anteriormente. Separadamente, se disolvieron 2,26 g de catalizador componente 1 en 100 ml de tolueno, y se disolvieron 1,24 g de $(t\text{Bu}_3\text{PN})(n\text{-hexilC}_6\text{F}_5\text{Cp})\text{TiCl}_2$ en 100 ml de tolueno. Se añadieron simultáneamente ambas soluciones de catalizador en la suspensión de sílice. Tras una hora de agitación, la suspensión se filtró, rindiendo un filtrado transparente. El componente sólido se lavó dos veces con tolueno y una vez con heptano. El producto final se secó *in vacuo* a 300 mTorr (40 Pa) y se almacenó bajo nitrógeno hasta la utilización.

Polimerización

Se calentó a 100°C un reactor autoclave agitado de 2 litros durante 1 hora y se purgó por completo con nitrógeno. Se añadieron 160 g de NaCl presecados en un horno a 160°C durante por lo menos una semana al reactor, que posteriormente se purgó por presión tres veces con nitrógeno y dos veces con etileno a 100°C. A continuación, el reactor se enfrió hasta 83°C y se añadió una alícuota de 25% en peso de triisobutil aluminio (TiBAL). La cantidad de TiBAL era suficiente para que la proporción molar de TiBAL a metal de transición total en el catalizador que debía añadirse fuese de aproximadamente 500:1. Seguidamente se añadieron 1,5 ml de 1-hexeno purificado y el reactor se presurizó con 100 psig (689,4 kPa según medición) de etileno. Se utilizaron 150 psig (1.034 kPa según medición) para empujar 30,9 mg de catalizador B desde un tubo de catalizador hasta el interior del reactor para iniciar la reacción. Durante la polimerización, se mantuvo constante la presión del reactor con 150 psig (1.034 kPa según medición) de etileno y se alimentó continuamente 1-hexeno al reactor en forma de 10% en peso de tasa de alimentación de etileno utilizando un controlador del flujo de masa. La polimerización se llevó a cabo a 83°C durante 1 hora, rindiendo 37,1 g de polímero.

Ejemplo 4

Polimerización

Se calentó un reactor autoclave de 2 litros a 100°C durante 1 hora y se purgó por completo con nitrógeno. Se añadieron 160 g de NaCl presecado en un horno a 160°C durante por lo menos una semana en el reactor, que posteriormente se purgó con presión tres veces con nitrógeno y dos veces con etileno a 100°C. A continuación, el reactor se enfrió hasta 83°C y se añadió una alícuota de 25% en peso de triisobutil-aluminio (TiBAL). La cantidad de TiBAL era suficiente para que la proporción molar de TiBAL a la cantidad total de metal de transición en el catalizador que debía añadirse era de aproximadamente 500:1. A continuación, se añadieron 2,0 ml de 1-hexeno purificado y el reactor se presurizó con 100 psig (689,4 kPa según medición) de etileno. Se utilizaron 200 psig (1.378 kPa según medición) de etileno para empujar 29,6 mg de catalizador B desde un tubo de catalizador hasta el interior del reactor para iniciar la reacción. Durante la polimerización, se mantuvo constante la presión del reactor con 200 psig (1.378 kPa según medición) de etileno y se alimentó continuamente 1-hexeno en el reactor en forma de 10% en peso de tasa de alimentación de etileno utilizando un controlador de flujo de masa. Se llevó a cabo la polimerización a 83°C durante 1 hora, rindiendo 45,1 g de polímero.

La figura 2 muestra los perfiles de GPC de los polímeros producidos en los Ejemplos 3 y 4. Debido a la diferencia en el efecto de la presión del etileno sobre la actividad de cada componente catalizador, el mismo catalizador dual puede producir resinas con diferentes perfiles de distribución de pesos moleculares al operarse bajo diferentes presiones de etileno.

Ejemplo 5

Se llevó a cabo al igual que el Ejemplo 4, excepto en que se utilizaron 29,9 mg de catalizador B y la polimerización se llevó a cabo a 90°C, rindiendo 42,8 g de polímero.

Ejemplo 6

Se llevó a cabo al igual que el Ejemplo 4, excepto en que se utilizaron 31,6 mg de catalizador B y la polimerización se llevó a cabo a 97°C, excepto en que se utilizaron 31,6 mg de catalizador B y la polimerización se llevó a cabo a 97°C, rindiendo 50,9 g de polímero.

Se muestran en la figura 3 los perfiles de GPC de polímeros producidos en los Ejemplo 4 a 6. Resulta evidente que a temperaturas más elevadas, la proporción entre la fracción de MW elevado y la fracción de MW bajo se incrementa.

Ejemplo 7

Polimerización

5 Se utilizó un reactor continuo en fase gaseosa en lecho agitado similar al descrito en la patente EP n° 0659 773 para producir copolímeros que contenían etileno y hexeno. La polimerización se llevó a cabo a 83°C con etileno y hexeno utilizando catalizador B para obtener resinas bimodales de tubo HDPE. Se utilizó isopentano en el proceso como agente refrigerante, así como para controlar la distribución de pesos moleculares del polímero resultante. Se utilizó nitrógeno para mantener la presión total del reactor a aproximadamente 2.100 kPa. La composición del reactor era la siguiente: 55% de etileno, 0,41% de hexileno, 8,5% de isopentano siendo el equilibrio, nitrógeno.

La figura 4 es un perfil de GPC-FTIR de polímero producido en el Ejemplo 7.

Ejemplo 8

15 *Polimerización*

La reacción de polimerización es similar a la del Ejemplo 7 aunque con temperatura de reactor de 88°C.

20 La figura 5 es un perfil de GPC-FTIR del polímero producido en el Ejemplo 8.

Mediante la comparación de las figuras 4 y 5, puede observarse que también se encuentran presentes efectos de temperatura en un modo de operación continua en un reactor a mayor escala. A 88°C, el catalizador dual produce una resina con una proporción más alta de fracción de PM elevado a fracción de PM bajo que una resina producida a 83 C.

Ejemplo 9

Se llevó a cabo el Ejemplo 9 al igual que el Ejemplo 7, excepto en que el isopentano no se alimentó en el reactor durante el curso de la polimerización.

30 La figura 6 compara los perfiles de GPC de los polímeros producidos en los Ejemplos 7 y 9. En presencia de isopentano, se reduce la proporción de MW elevado a fracción de MW bajo.

35 Los ejemplos mostrados anteriormente demuestran que, en el caso de que los componentes individuales del catalizador en un catalizador mixto respondan diferentemente a hidrógeno, temperatura, presión de etilo y nivel de un hidrocarburo no polimerizable, la composición de polímero (la proporción entre la fracción de elevado MW y la fracción de bajo MW y la disposición del comonomero) puede controlarse mediante las condiciones del procedimiento de polimerización.

40 **Referencias citadas en la descripción**

La presente lista de referencias citada por el solicitante se proporciona únicamente para conveniencia del lector. No forma parte del documento de patente europea. Aunque se han compilado las referencias con gran cuidado, no puede excluirse la posibilidad de que se hayan producido errores u omisiones y la EPO se exime de toda responsabilidad a este respecto.

Documentos de patente citados en la descripción

- 50 • US 4530914 A [0003]
- US 20020045711 A, Backman [0004]
- 55 • US 6309997 B [0005]
- US 20020077431 A [0006]
- US 4719193 A, Levine [0023]
- 60 • EP 0659773 A [0073]

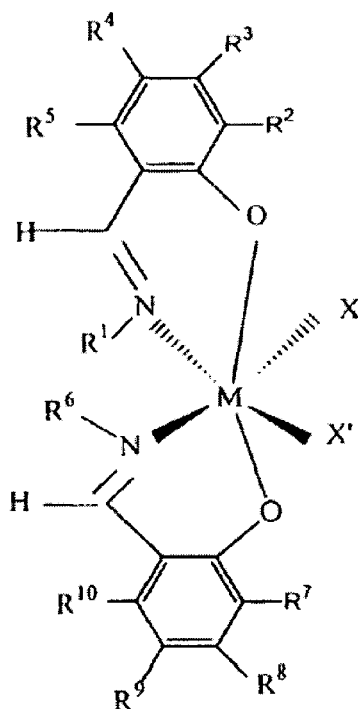
Literatura no procedente de patentes citada en la descripción

- 65 • HANSCH *et al. Chem Rev.*, 1991, vol. 91, 165 [0006]
- NOSHAY A.; KAROL F.J. *Transition Metal.*

REIVINDICACIONES

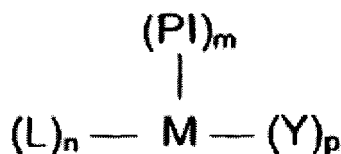
1. Procedimiento para controlar uno o más de entre la proporción de polímero de elevado peso molecular a polímero de bajo peso molecular y la distribución de comonómero en una polimerización en lecho fluidizado en fase gaseosa en un único reactor a una temperatura de entre 50°C y 120°C de una mezcla de reacción que comprende uno o más de entre hidrógeno, nitrógeno, hidrocarburos C₁₋₇ no polimerizables y olefinas C₂₋₈ en presencia de un activador y de un catalizador dual, en el que ambos componentes del catalizador se encuentran en el mismo soporte y la actividad de cada catalizador presenta una respuesta diferente a uno o más de entre temperatura, presión parcial de hidrógeno en la mezcla de reacción, presión parcial de etileno en la mezcla de reacción y la cantidad de nitrógeno y de hidrocarburos inertes en la mezcla de reacción.

(i) el primer componente de dicho catalizador dual comprende un catalizador de fórmula:



en la que M es Zr, R¹ y R⁶ se seleccionan independientemente de entre el grupo que consiste de radicales alquilo C₁₋₆ o arilo C₆₋₁₀, R² y R⁷ se seleccionan independientemente de entre el grupo que consiste de radicales de alquilo C₃₋₅ secundario o terciario; R³, R⁴, R⁵, R⁸, R⁹ y R¹⁰ se seleccionan independientemente de entre el grupo que consiste de un átomo de hidrógeno, radicales alquilo C₁₋₄, radicales arilo C₆₋₁₀, radicales alcoxi C₁₋₄, los sustituyentes de los cuales presentan un valor σ_p de Hammett inferior a 0,2; y X y X' se seleccionan de entre el grupo que consiste de un átomo de halógeno, radicales alquilo C₁₋₄, radicales arilalquilo C₇₋₁₂, radicales fenoxi C₆₋₁₀, radicales amido que pueden sustituirse con, como máximo, dos radicales alquilo C₁₋₄ y radicales alcoxi C₁₋₄, y

(ii) el segundo componente de dicho catalizador dual comprende un catalizador de fórmula:



en la que M es un metal de grupo 4; PI es un ligando fosfinimina; L es un ligando monoaniónico seleccionado de entre el grupo que consiste de un ligando de tipo ciclopentadienilo; Y es un ligando activable; m es 1 ó 2; n es 0 ó 1; y p es un número entero, y la suma m+n+p es igual al estado de valencia de M;

ES 2 311 199 T3

y en el que dicho procedimiento comprende una o más etapas seleccionadas de entre el grupo que consiste de:

- (a) alterar la temperatura de la reacción en por lo menos 2°C dentro del intervalo de entre 50°C y 120°C,
- 5 (b) alterar la presión parcial del componente hidrógeno de la mezcla de reacción en por lo menos 0,138 kPa (0,02 psi),
- (c) alterar la presión parcial de etileno en la mezcla de reacción en por lo menos 68,94 kPa (10 psi), y
- 10 (d) alterar la cantidad de hidrocarburo no polimerizable en l mezcla de reacción en por lo menos 0,5% molar.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el activador se selecciona de entre el grupo que consiste de:

- 15 (i) un compuesto complejo de aluminio de fórmula $R^{12}_2AlO(R^{12}AlO)_mAlR^{12}_2$, en la que cada R^{12} se selecciona independientemente de entre el grupo que consiste de radicales hidrocarbilo C_{1-20} y m es un valor comprendido entre 3 y 50, y opcionalmente un fenol impedido, proporcionando una proporción molar de Al:fenol impedido de entre 2:1 y 5:1 en caso de encontrarse presente el fenol impedido,
- 20 (ii) activadores iónicos seleccionados de entre el grupo que consiste de:
 - (A) compuestos de fórmula $[R^{13}]^+[B(R^{14})_4]^-$, en la que B es un átomo de boro, R^{13} es un catión aromático C_{5-7} cíclico o un catión trifenilmetilo y cada R^{14} se selecciona independientemente de entre el grupo que consiste de radicales fenilo que no se encuentran sustituidos o se encuentran sustituidos con 3 a 25 5 sustituyentes seleccionados de entre el grupo que consiste de un átomo de flúor, un radical alquilo o alcoxi C_{1-4} que no se encuentra sustituido o se encuentra sustituido con un átomo de flúor, y un radical sililo de fórmula $-Si-(R^{15})_3$, en la que cada R^{15} se selecciona independientemente de entre el grupo que consiste de un átomo de hidrógeno y un radical alquilo C_{1-4} , y
 - 30 (B) compuestos de fórmula $[(R^{18})_tZH]^+[B(R^{14})_4]^-$, en la que B es un átomo de boro, H es un átomo de hidrógeno, Z es un átomo de nitrógeno o un átomo de fósforo, t es 2 ó 3 y R^{18} se selecciona de entre el grupo que consiste de radicales alquilo C_{1-8} , un radical fenilo que no se encuentra sustituido o se encuentra sustituido con, como máximo, tres radicales alquilo C_{1-4} , o un R^{18} conjuntamente con el átomo de nitrógeno puede formar un radical anilinio y R^{14} es tal como se ha definido anteriormente, 35 y
 - (C) compuestos de fórmula $B(R^{14})_3$, en la que R^{14} es tal como se ha definido anteriormente, y
- 40 (iii) mezclas de (i) e (ii).

3. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que el activador es un compuesto complejo de aluminio en el que R^{12} es un radical metilo y m está comprendido entre 10 y 40.

45 4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que en el primer componente X y X' se seleccionan independientemente de entre el grupo que consiste de un átomo de cloro, un radical metilo, un radical etilo y un radical bencilo.

50 5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que, en el primer componente, R^3 , R^5 , R^8 y R^{10} son hidrógeno.

6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que, en el primer componente, R^4 y R^9 se seleccionan de entre el grupo que consiste de un radical alcoxi C_1-C_4 .

55 7. Procedimiento según la reivindicación 6, en el que, en el primer componente, R^4 y R^9 son radicales metoxi.

8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que, en el primer componente, R^1 y R^6 son radicales ciclohexilo.

60 9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que, en el primer componente, R^2 y R^7 se seleccionan de entre el grupo que consiste de radicales t-butilo.

65 10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que, en el segundo componente, el liando de tipo ciclopentadienilo es un ligando C_{5-13} que contiene un anillo de 5 carbonos que presentan enlaces deslocalizados dentro del anillo y se encuentra unido al átomo de metal mediante enlaces η^5 , y encontrándose dicho ligando no sustituido o sustituido, como máximo, por completo con uno o más sustituyentes seleccionados de entre el grupo que consiste de radicales hidrocarbilo C_{1-10} en los que los sustituyentes hidrocarbilo no se encuentran sustituidos o se encuentran adicionalmente sustituidos con uno o más sustituyentes seleccionados de entre el grupo que consiste

ES 2 311 199 T3

de un átomo de halógeno y un radical alquilo C_{1-8} ; un átomo de halógeno; un radical alcoxi C_{1-8} ; un radical arilo o ariloxi C_{6-10} ; un radical amido que no se encuentra sustituido o se encuentra sustituido, como máximo, con dos radicales alquilo C_{1-8} ; un radical fosfido que no se encuentra sustituido o se encuentra sustituido con, como máximo, dos radicales alquilo C_{1-8} ; radicales sililo de fórmula $-Si-(R)_3$, en la que cada R se selecciona independientemente de entre el grupo que consiste de hidrógeno, un radical alquilo o alcoxi C_{1-8} y radicales arilo o ariloxi C_{6-10} ; y radicales germanilo de fórmula $Ge-(R)_3$, en la que R es tal como se ha definido anteriormente.

11. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que, en el segundo componente, el ligando de tipo ciclopentadienilo se selecciona de entre el grupo que consiste de un radical ciclopentadienilo, un radical indenilo y un radical fluorenilo.

12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que, en el segundo componente, Y se selecciona de entre el grupo que consiste de un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un radical hidrocarbilo C_{1-10} , un radical alcoxi C_{1-10} , un radical óxido de arilo C_{5-10} , no encontrándose sustituido cada uno de dichos radicales hidrocarbilo, alcoxi y óxido de arilo o encontrándose sustituidos adicionalmente con uno o más sustituyentes seleccionados de entre el grupo que consiste de un átomo de halógeno; un radical alquilo C_{1-8} ; un radical alcoxi C_{1-8} ; n radical arilo o ariloxi C_{6-10} ; un radical amido que no se encuentra sustituido o se encuentra sustituido con, como máximo, dos radicales alquilo C_{1-8} ; y un radical fosfido que no se encuentra sustituido o se encuentra sustituido con, como máximo, dos radicales alquilo C_{1-8} .

13. Procedimiento según la reivindicación 12, en el que Y se selecciona de entre el grupo que consiste de un átomo de hidrógeno, un átomo de cloro y un radical alquilo C_{1-4} .

14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que el ligando fosfinimina presenta la fórmula $((R^{21})_3P=N-$, en la que cada R^{21} se selecciona independientemente de entre el grupo que consiste de radicales hidrocarbilo C_{1-10} que no se encuentran sustituidos o se encuentran sustituidos con un átomo de halógeno.

15. Procedimiento según la reivindicación 14, en el que el ligando fosfinimina es tris t-butil fosfinimina.

16. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, en el que la proporción molar de Al a metal de transición es de entre 10:1 y 500:1.

17. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 16, en el que los catalizadores se encuentran soportados sobre un soporte orgánico, inorgánico o mixto que presenta un tamaño de partícula media de entre 10 y 150 μm , un área superficial superior a 100 m^2/g , y un volumen de poro de entre 0,3 y 5,0 ml/g .

18. Procedimiento según la reivindicación 17, en el que el soporte comprende sílice.

Figura 1

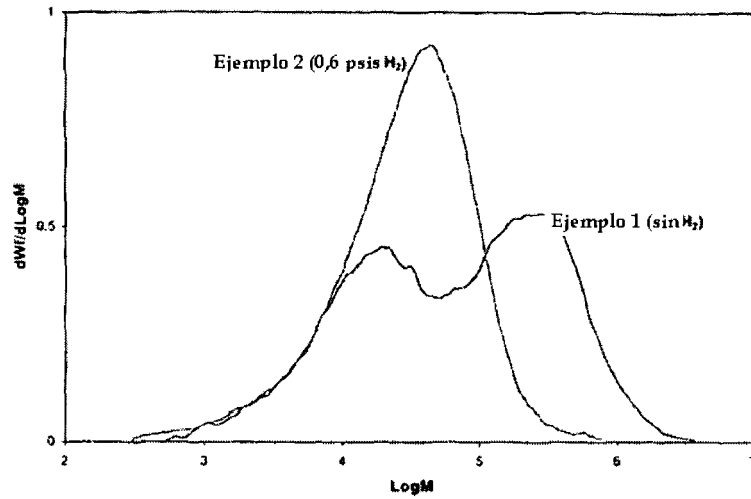


Figura 2

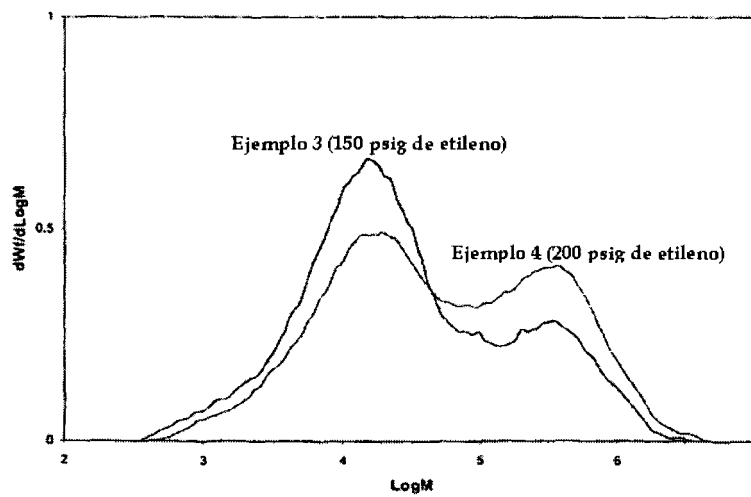


Figura 3

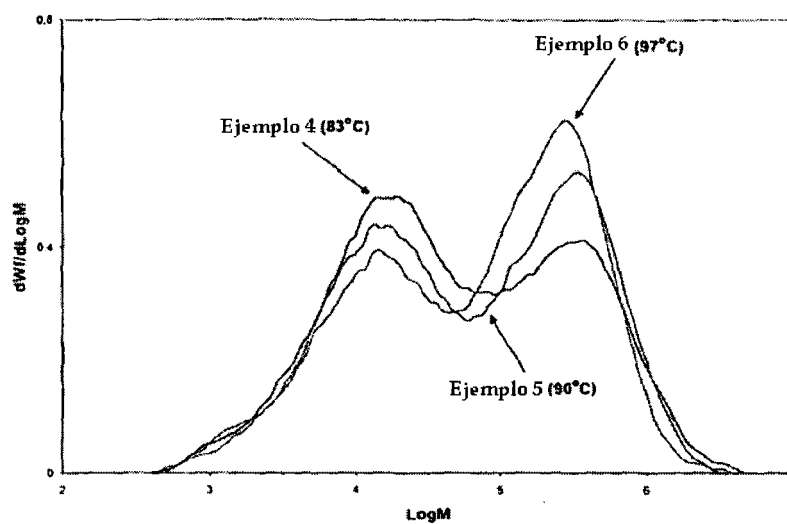


Figura 4

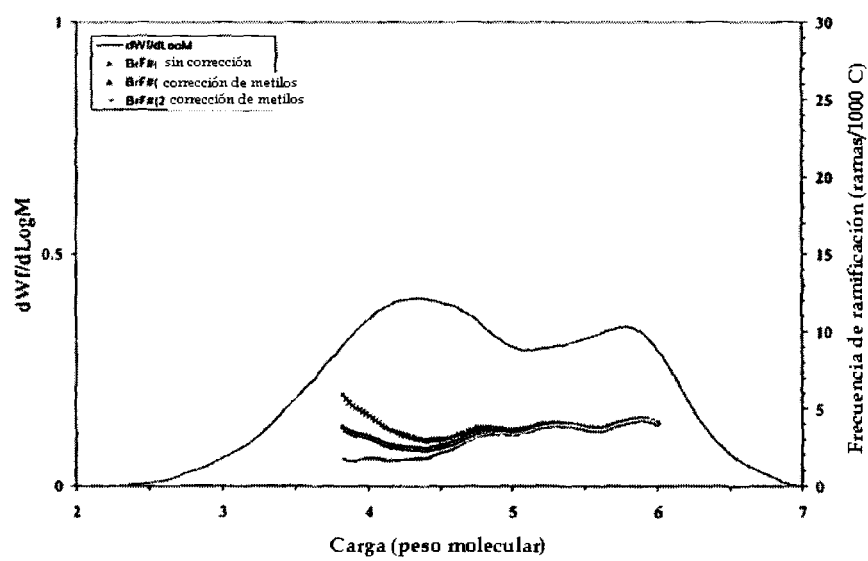


Figura 5

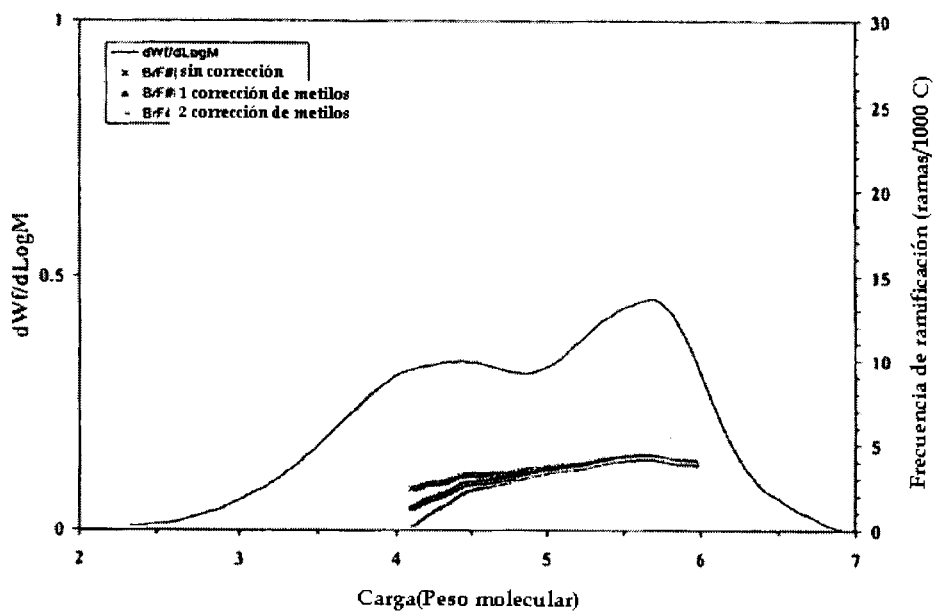
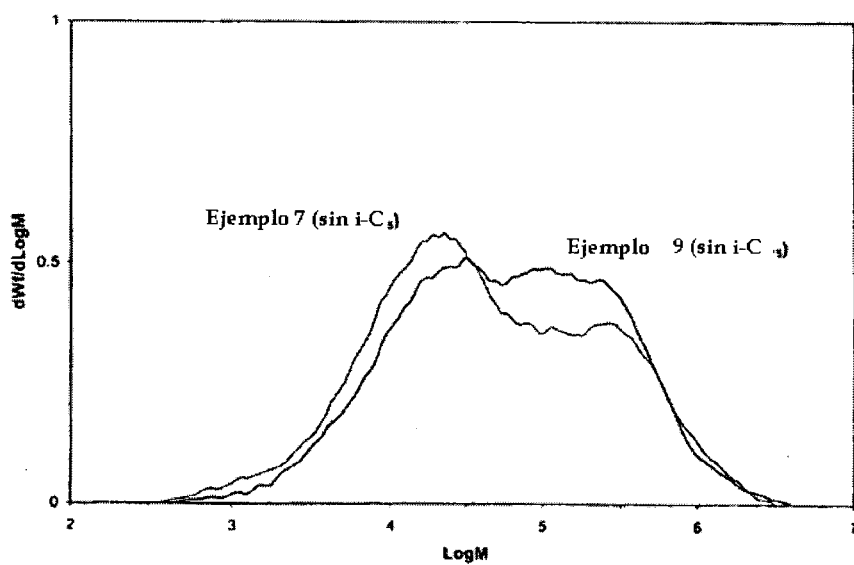


Figura 6





OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① N° de publicación : ES 2 311 199 T3

② Número de solicitud: E 05257476

CORRECCIÓN DE ERRATAS DEL FOLLETO DE PATENTE

Pág./Inid	Errata	Corrección
1/54	PROCEDIMIENTO PARA CONTROLAR UNO O MAS DE ENTRE LA PROPORCION DE POLIMERO.	MODIFICACION DE LAS CARACTERISTICAS DE UN POLIMERO MEDIANTE EL CONTROL DE PROCEDIMIENTO.