

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 950 164**

51 Int. Cl.:

C08F 210/16 (2006.01)

C08F 4/6592 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.09.2017** E 20198457 (2)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.06.2023** EP 3792292

54 Título: **Catalizadores de polimerización con encadenamiento de etileno mejorado**

30 Prioridad:

30.09.2016 US 201662402699 P

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

05.10.2023

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KUHLMAN, ROGER L.;
MCDOUGAL, MAHSA;
BOLLER, TIMOTHY M.;
HARLAN, C. JEFF;
LYNN, TIMOTHY R.;
MURE, CLIFF R.;
SZUL, JOHN F. y
ZILKER, DANIEL P. JR.**

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 950 164 T3

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

DESCRIPCIÓN

Catalizadores de polimerización con encadenamiento de etileno mejorado

5 **Campo de la descripción**

Las realizaciones de la presente descripción se refieren a catalizadores de polimerización con encadenamiento de etileno mejorado, más específicamente, las realizaciones se refieren a catalizadores de polimerización bimodales que pueden utilizarse para formar polímeros bimodales con encadenamiento de etileno mejorado.

10

Antecedentes

El documento WO 2014/149361 se refiere a sistemas de catalizador y a métodos para fabricar y usar los mismos.

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

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

25

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

35

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

40

Para lograr estas propiedades, los polímeros bimodales se han vuelto cada vez más importantes en la industria de las poliolefinas, con una variedad de fabricantes que ofrecen productos de este tipo. Los polímeros bimodales se refieren generalmente a polímeros producidos utilizando dos o más tipos de catalizadores diferentes o dos o más entornos de reactor diferentes, de forma que los polímeros resultantes tienen una distribución de peso molecular bimodal que incluye típicamente un componente de bajo peso molecular y un componente de alto peso molecular (que tiene un peso molecular y/o un rango de pesos moleculares comparativamente más alto que el componente de bajo peso molecular). Mientras que la tecnología anterior se basaba en sistemas de dos reactores para generar dicho material, los avances en el diseño de catalizadores y la tecnología de apoyo han permitido desarrollar sistemas de catalizadores bimetálicos de un solo reactor capaces de producir polietileno bimodal de alta densidad (HDPE). Estos sistemas son atractivos tanto desde el punto de vista del coste como de la facilidad de uso.

45

50

El control de estas propiedades se obtiene en su mayor parte mediante la elección del sistema catalizador. Por tanto, el diseño del catalizador es importante para producir polímeros que son atractivos desde un punto de vista comercial. Existe una necesidad de técnicas controladas para formar polímeros de polietileno que tengan un peso molecular deseable a partir de un catalizador que tenga un grado deseable de encadenamiento de etileno (es decir, selectividad de etileno) y aún que retenga un grado deseado de actividad de polimerización.

55

60 **Breve descripción de los dibujos**

La figura 1 es un esquema de un sistema de reactor en fase gaseosa, que muestra un ejemplo de una adición prevista de un sistema de catalizador de polimerización bimodal que incluye un catalizador de polimerización de olefinas de no metalloceno y un catalizador de circonoceno de fórmula I, según las realizaciones descritas en el presente documento.

65

Resumen

Tal como se mencionó, existe una necesidad de técnicas controladas para formar polímeros de polietileno que tengan un peso molecular deseable a partir de un catalizador que tenga un grado deseable de encadenamiento de etileno (es decir, selectividad de etileno) y aún que retenga un grado deseado de actividad de polimerización.

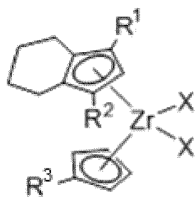
Además, los polímeros bimodales se han vuelto cada vez más importantes en la industria de las poliolefinas, con una variedad de fabricantes que ofrecen productos de este tipo. Mientras que la tecnología anterior se basaba en sistemas de dos reactores para generar dicho material, los avances en el diseño de catalizadores y la tecnología de apoyo han permitido desarrollar sistemas de catalizadores bimetalicos de un solo reactor capaces de producir polietileno bimodal de alta densidad (HDPE). Estos sistemas son atractivos tanto desde el punto de vista del coste como de la facilidad de uso.

Por ejemplo, un catalizador puede ser una parte de un sistema de múltiples catalizadores que funciona en un entorno de un solo reactor. En dichos sistemas de múltiples catalizadores, puede desearse además que un catalizador produzca polietileno de bajo contenido de comonomero. Por ejemplo, un componente de bajo peso molecular de un polietileno bimodal puede tener deseablemente un contenido de comonomero más bajo. Por tanto, el catalizador puede tener un alto grado de encadenamiento de etileno para generar un componente polimérico con bajo contenido de comonomero. Por ejemplo, los catalizadores de metaloceno empleados para un alto encadenamiento de etileno con frecuencia tienen varios sustituyentes en uno o ambos ligandos de ciclopentadienilo (es decir, cerca del centro de metal), destinados a bloquear estéricamente el enfoque del comonomero al centro de metal del catalizador. Sin embargo, tal volumen estérico cerca del centro metálico también puede conducir a productividades del catalizador inferiores a las deseadas, lo que puede aumentar indeseablemente los costes de producción. Por ejemplo, el metaloceno $(n\text{-PrCp})(\text{Me}_4\text{Cp})\text{ZrCl}_2$ puede presentar alto encadenamiento de etileno, pero tener una menor productividad del catalizador que algunos otros metalocenos con menos sustitución de ciclopentadienilo. Por tanto, sigue existiendo una necesidad insatisfecha en la industria de catalizadores que proporcionen un alto grado de selectividad de etileno, pero retengan aún una alta actividad de polimerización.

En un primer aspecto, la invención proporciona una composición de polietileno bimodal que tiene un encadenamiento de etileno mejorado que comprende un componente de polietileno de alto peso molecular y un componente de polietileno de bajo peso molecular formados juntos en un solo reactor a través de un sistema de catalizador de polimerización bimodal que comprende:

un catalizador de polimerización de olefinas de no metaloceno; y

un catalizador de circonoceno de fórmula I:

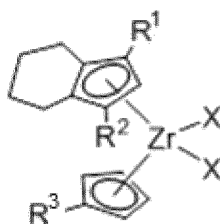


(Fórmula I)

en donde R₁ es un grupo alquilo, arilo o aralquilo C₁ a C₂₀, en donde R₂ es un grupo alquilo, arilo o aralquilo C₁ a C₂₀, y en donde R₃ es un alquilo C₁ a C₂₀ o un hidrógeno, y en donde cada X es independientemente un haluro, un alquilo C₁ a C₂₀, un grupo aralquilo o un hidrógeno;

en donde el polietileno de bajo peso molecular tiene una frecuencia de ramificación de butilo de desde 0,43 hasta 0,72, en donde la frecuencia de ramificación de butilo se mide tal como se describe en el presente documento.

Se describe un catalizador de polimerización de fórmula I:



(Fórmula I)

en donde R_1 es un grupo alquilo, arilo o aralquilo C_1 a C_{20} , en donde R_2 es un grupo alquilo, arilo o aralquilo C_1 a C_{20} , y en donde R_3 es un alquilo C_1 a C_{20} o un hidrógeno, y en donde cada X es independientemente un haluro, un alquilo C_1 a C_{20} , un aralquilo o un hidrógeno.

5 Además, se describen métodos para producir polietileno, incluyendo los métodos polimerizar etileno en un reactor en presencia de un sistema de catalizador de polimerización bimodal para formar el polietileno, en donde el sistema catalizador de polimerización bimodal incluye un catalizador de no metaloceno y un catalizador de circonoceno de fórmula I, tal como se ha descrito anteriormente.

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

15 **Descripción detallada**

En el presente documento se describen catalizadores de polimerización con encadenamiento de etileno mejorado, composiciones de polietileno bimodal formadas mediante sistemas de catalizadores de polimerización bimodal con encadenamiento de etileno mejorado y métodos para producir polietileno empleando sistemas de catalizadores de polimerización bimodal con encadenamiento de etileno mejorado. Los catalizadores de polimerización y los sistemas de catalizadores de polimerización bimodales incluyen un nuevo catalizador de circonoceno de fórmula I, tal como se describe en el presente documento. En general, las presentes técnicas se dirigen al nuevo catalizador de circonoceno de fórmula I que mejora la economía de polimerización y proporciona propiedades deseables al polímero. Por ejemplo, los catalizadores de polimerización que incluyen el nuevo circonoceno de fórmula I pueden emplearse en un solo reactor para formar un polietileno que tenga propiedades deseables, tales como tener un encadenamiento de etileno mejorado (por ejemplo, como se evidencia por una menor frecuencia de ramificación de butilo).

20 Del mismo modo, los sistemas de catalizadores de polimerización bimodales que incluyen el nuevo catalizador de circonoceno de fórmula I pueden emplearse en un único reactor para formar composiciones de polietileno bimodal que tengan propiedades deseables, tales como una distribución de peso molecular deseable (por ejemplo, amplia) y/o que tengan un encadenamiento de etileno mejorado. Además, en tales sistemas catalizadores bimodales puede conseguirse una distribución deseada de comonomero entre un componente de polietileno de alto peso molecular y un componente de polietileno de bajo peso molecular de una composición de polietileno bimodal.

25 En diversas realizaciones, puede seleccionarse un catalizador de circonoceno de fórmula I para producir un componente de bajo peso molecular, tal como se describe en el presente documento. Por supuesto, pueden emplearse otros catalizadores de metaloceno, tal como se describen en el presente documento, además del catalizador de circonoceno de fórmula I. Puede seleccionarse un no metaloceno, tal como se describe en el presente documento, para producir un componente de mayor peso molecular, tal como se describe en el presente documento.

30 En diversas realizaciones del presente documento, un componente de polietileno de alto peso molecular comprende un polietileno que comprende un comonomero que es buteno, propeno, hexeno, octeno y mezclas de los mismos, en donde se espera que el comonomero esté presente en una cantidad de desde el 0,5 por ciento en peso (% en peso) del polietileno hasta el 6,0 % en peso del polietileno. En diversas realizaciones del presente documento, un componente de polietileno de bajo peso molecular comprende un polietileno que comprende un comonomero que es buteno, propeno, hexeno, octeno y mezclas de los mismos, en donde se espera que el comonomero esté presente en una cantidad de desde el 0,2 % en peso del polietileno hasta el 4,0 % en peso del polietileno.

35 La razón esperada del M_w para un componente de bajo peso molecular y un componente de alto peso molecular puede estar entre 1:5 y 1:50, o aproximadamente 1:10 y 1:40. En particular, en diversas realizaciones en el presente documento, se espera que una razón del porcentaje en peso del comonomero del componente de polietileno de bajo peso molecular con respecto al porcentaje en peso del comonomero del componente de polietileno de alto peso molecular sea de 1,4 a 10, en contraste con otros enfoques que tengan cantidades comparativamente altas de comonomero en el copolímero de un componente de polietileno de bajo peso molecular en relación con cantidades comparativamente bajas de comonomero en un componente de polietileno de alto peso molecular de un polímero bimodal. En cuanto a las propiedades de la resina de HDPE para aplicaciones de tuberías, por ejemplo, se espera que el nuevo catalizador de circonoceno tenga propiedades similares de HDPE en comparación con un catalizador de metaloceno de referencia pero que se espera que el HDPE tenga una distribución de peso molecular deseable (por ejemplo, amplia) y/o se espera que tenga una distribución deseada del comonomero entre un componente de polietileno de alto peso molecular y un componente de polietileno de bajo peso molecular de una composición de polietileno bimodal.

40 **Compuestos catalíticos**

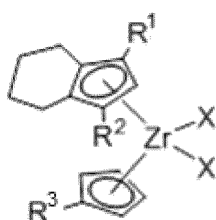
Compuestos catalíticos de circonoceno

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

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

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

Tal como se mencionó, el catalizador de polimerización comprende un catalizador de circonoceno con encadenamiento de etileno mejorado de fórmula I:



(Fórmula I)

en donde R₁ es un grupo alquilo, arilo o aralquilo C₁ a C₂₀, en donde R₂ es un grupo alquilo, arilo o aralquilo C₁ a C₂₀, y en donde R₃ es un alquilo C₁ a C₂₀ o un hidrógeno, y en donde cada X es independientemente un haluro, un alquilo C₁ a C₂₀, un grupo aralquilo o un hidrógeno. Dicho de otro modo, cada uno de R¹, R², R³ y R⁴ son independientemente un alquilo C₁ a C₂₀, un arilo C₆ a C₂₀ o un grupo aralquilo C₇ a C₂₀ o un hidrógeno.

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

Tal como se usa en el presente documento, la expresión “compuesto de catalizador” incluye cualquier compuesto que, una vez activado adecuadamente, sea capaz de catalizar la polimerización u oligomerización de olefinas.

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

10 Tal como se usa en el presente documento, un “hidrocarbilo” incluye radicales alifáticos, cíclicos, olefínicos, acetilénicos y aromáticos (es decir, radicales de hidrocarburo) que comprenden hidrógeno y carbono deficientes en un hidrógeno. Un “hidrocarbilenio” es deficiente en dos hidrógenos.

15 Tal como se usa en el presente documento, un “alquilo” incluye radicales parafínicos lineales, ramificados y cíclicos deficientes en un hidrógeno. Por tanto, por ejemplo, un grupo -CH₃ (“metilo”) y un grupo CH₃CH₂- (“etilo”) son ejemplos de alquilos.

Tal como se usa en el presente documento, un “alquenilo” incluye radicales olefínicos lineales, ramificados y cíclicos deficientes en un hidrógeno; los radicales alquinilo incluyen radicales acetileno lineales, ramificados y cíclicos deficientes en un radical hidrógeno.

20 Tal como se usa en el presente documento, los grupos “arilo” incluyen fenilo, naftilo, piridilo y otros radicales cuyas moléculas tienen la estructura de anillo característica de benceno, naftileno, fenantreno, antraceno, etc. Se entiende que un grupo “arilo” puede ser un grupo arilo C₆ a C₂₀. Por ejemplo, una estructura C₆H₅- aromática es un “fenilo”, una estructura C₆H₄²⁻ aromática es un “fenileno”. Un grupo “arilalquilo” es un grupo alquilo con un grupo arilo colgante. Se entiende que un grupo “aralquilo” puede ser un grupo aralquilo C₇ a C₂₀. Un “alquilarilo” es un grupo arilo que tiene uno o más grupos alquilo colgando del mismo.

30 Tal como se usa en el presente documento, un “alquileno” incluye radicales hidrocarbonados lineales, ramificados y cíclicos deficientes en dos hidrógenos. Por tanto, -CH₂- (“metileno”) y -CH₂CH₂- (“etileno”) son ejemplos de grupos alquileno. Otros grupos deficientes en dos radicales de hidrógeno incluyen “arileno” y “alquenileno”.

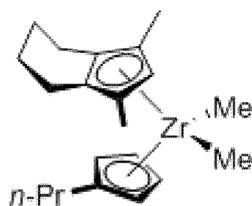
35 Tal como se usa en el presente documento, el término “heteroátomo” incluye cualquier átomo distinto del carbono y el hidrógeno que pueda unirse al carbono, y en una realización se selecciona del grupo que consiste en B, Al, Si, Ge, N, P, O y S. Un “grupo que contiene heteroátomo” es un radical hidrocarbonado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

40 Tal como se usa en el presente documento, un “alquilcarboxilato”, “arilcarboxilato” y “alquilcarboxilato” es un alquilo, arilo y alquilarilo, respectivamente, que posee un grupo carboxilo en cualquier posición. Los ejemplos incluyen C₆H₅CH₂C(O)O⁻, CH₃C(O)O⁻, etc.

Tal como se usa en el presente documento, grupo aralquilo se define como un grupo arilo sustituido.

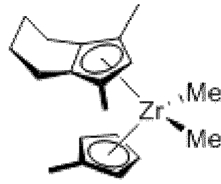
45 Tal como se usa en el presente documento, el término “sustituido” significa que el grupo que sigue a dicho término posee al menos un resto en lugar de uno o más hidrógenos en cualquier posición, los restos se seleccionan entre grupos tales como radicales halógenos (especialmente Cl, F, Br), grupos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

55 En diversas realizaciones, R₂ puede ser un alquilo C₁ a C₂₀. Por ejemplo, en algunas realizaciones, R₂ puede ser un alquilo C₁, entre otras posibilidades. Por ejemplo, el catalizador de polimerización de fórmula I puede comprender un catalizador de circonoceno de:



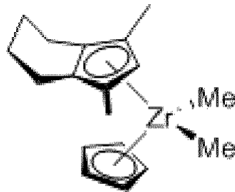
(Fórmula II);

5



(Fórmula III)

10

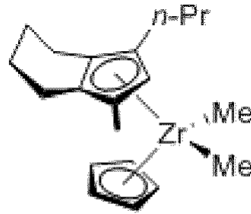


(Fórmula IV;)

15

20 y/o

25



(Fórmula V).

30

35

Es decir, en diversas realizaciones, el catalizador de polimerización de fórmula I puede comprender un catalizador de polimerización de fórmula II, fórmula III, fórmula IV, fórmula V o una combinación de los mismos. Sin embargo, la descripción no está tan limitada. Más bien, pueden añadirse, retirarse y/o alterarse diversos componentes de fórmula II, fórmula III, fórmula IV y/o fórmula V. Por ejemplo, mientras que la fórmula II, la fórmula III, la fórmula IV y la fórmula V ilustran cada una de X como un alquilo C1 (es decir, metilo) se entiende que X puede variarse, por ejemplo, ser un haluro, otro grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo aralquilo y/o un hidrógeno, entre otras posibilidades.

40

Un grupo alquilo puede ser radicales alquilo lineales, ramificados, radicales alqueno, radicales alquino, radicales cicloalquilo, radicales arilo, radicales acilo, radicales aroilo, radicales alcoxilo, radicales ariloxilo, radicales alquiltio, radicales dialquilamino, radicales alcóxycarbonilo, radicales ariloxycarbonilo, radicales carbamoilo, radicales alquil-dialquil-carbamoilo, radicales aciloxilo, radicales acilamino, radicales aroilamino, radicales alqueno lineales, ramificados o cíclicos, o combinaciones de los mismos. Un grupo aralquilo se define como un grupo arilo sustituido.

45

En algunas realizaciones, R₁ de fórmula I puede ser un R₂ puede ser un alquilo C₁ a C₂₀. Por ejemplo, R₁ puede ser un alquilo C₁, entre otras posibilidades. En algunas realizaciones, R₁ de fórmula I puede ser alquilo C₃ tal como un alquilo C₃ lineal.

50

En algunas realizaciones, R₃ puede ser un alquilo C₁ a C₂₀. Por ejemplo, R₃ puede ser alquilo C₃, tal como alquilo C₃ lineal, entre otras posibilidades. En algunas realizaciones, R₃ puede ser alquilo C₁ o un hidrógeno.

55

Tal como se mencionó, en diversas realizaciones, el catalizador de polimerización de fórmula I puede incluirse en un sistema catalizador de polimerización bimodal que incluya además un catalizador de no metaloceno.

Compuestos de catalizador de no metaloceno

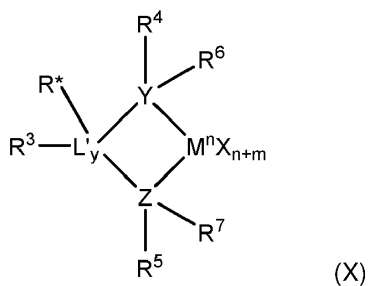
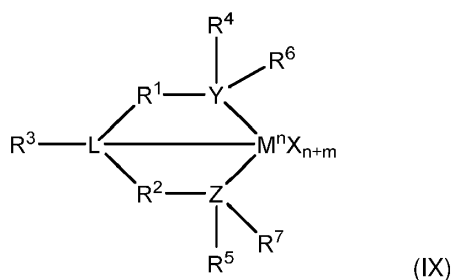
60

El catalizador de no metaloceno puede ser un compuesto catalizador que contiene metal del grupo 15. Es decir, los sistemas de catalizadores de polimerización bimodales descritos en el presente documento pueden incluir uno o más compuestos catalizadores que contengan metales del grupo 15. Tal como se usa en el presente documento, estos se denominan compuestos de catalizador de no metaloceno. El compuesto que contiene metal del grupo 15 generalmente incluye un átomo de metal del grupo 3 a 14, un átomo de metal del grupo 3 a 7, o un átomo de metal del grupo 4 a 6. En muchas realizaciones, el compuesto que contiene metal del grupo 15 incluye un átomo de metal del grupo 4 unido a al menos un grupo saliente y también unido a al menos dos átomos del grupo 15, al menos uno de los cuales también está unido a un átomo del grupo 15 o 16 a través de otro grupo.

65

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

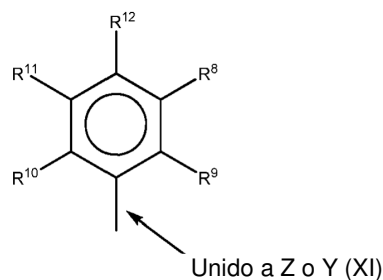
Los compuestos de metal que contienen el grupo 15 pueden describirse más particularmente con las estructuras (IX) o (X):



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

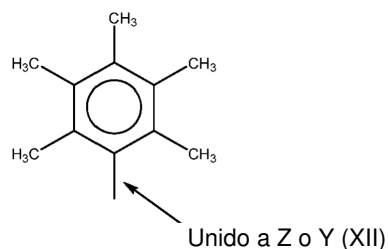
Por "carga formal del ligando YZL o YZL'" se entiende la carga de todo el ligando, sin el metal ni los grupos salientes X. Por "R¹ y R² también pueden estar interconectados" se entiende que R¹ y R² pueden estar directamente unidos entre sí o pueden estar unidos entre sí a través de otros grupos. Por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

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



cuando R^4 y R^5 son independientemente un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo arilo sustituido, un grupo alquilo cíclico, un grupo alquilo cíclico sustituido, un grupo aralquilo cíclico, un grupo aralquilo cíclico sustituido o un sistema de anillos múltiples, a menudo de hasta 20 átomos de carbono. En muchas realizaciones, R^4 y R^5 tienen entre 3 y 10 átomos de carbono, o son un grupo hidrocarburo C_1 a C_{20} , un grupo arilo C_1 a C_{20} o un grupo aralquilo C_1 a C_{20} , o un grupo que contiene heteroátomo(s). R^4 y R^5 pueden estar interconectados entre sí, R^8 a R^{12} son cada uno independientemente hidrógeno, un grupo alquilo C_1 a C_{40} , un haluro, un heteroátomo, un grupo que contiene heteroátomos de hasta 40 átomos de carbono. En muchas realizaciones, R^8 a R^{12} es un grupo alquilo C_1 a C_{20} lineal o ramificado, tal como un grupo metilo, etilo, propilo o butilo. Cualquiera de los dos grupos R puede formar un grupo cíclico y/o un grupo heterocíclico. Los grupos cíclicos pueden ser aromáticos. En una realización R^9 , R^{10} y R^{12} son independientemente un grupo metilo, etilo, propilo o butilo (incluyendo todos los isómeros). En otra realización, R^9 , R^{10} y R^{12} son grupos metilo y R^8 y R^{11} son hidrógeno.

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



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

Formas de catalizador

Puede usarse cualquier número de combinaciones de componentes catalizadores en las realizaciones. El catalizador de polimerización unimodal puede incluir un componente catalizador de fórmula I en una suspensión. La suspensión puede incluir un activador o un soporte y ningún catalizador inicial. En este caso, se pueden añadir uno o más catalizadores de solución a la suspensión para provocar que el catalizador sea soportado.

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

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

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

contacto con un compuesto catalítico, dejar reaccionar y, después de eso, la suspensión se pone en contacto con otro compuesto catalítico, por ejemplo, en un sistema de acabado.

La razón molar de metal en el activador respecto al metal en el compuesto catalítico en la suspensión puede ser de 1.000:1 a 0,5:1, 300:1 a 1:1, o 150:1 a 1:1. La suspensión puede incluir un material de soporte que puede ser cualquier material portador particulado inerte conocido en la técnica, que incluye, pero no se limita a, sílice, sílice pirogénica, alúmina, arcilla, talco u otros materiales de soporte tales como se describen a continuación. En una realización, la suspensión contiene sílice y un activador, tal como metilaluminóxano (“MAO”), metilaluminóxano modificado (“MMAO”), según se analiza a continuación.

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

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

Soporte

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

El soporte puede ser o incluir uno o más óxidos inorgánicos, por ejemplo, de elementos del grupo 2, 3, 4, 5, 13 o 14. El óxido inorgánico puede incluir, pero no se limita a, sílice, alúmina, titanía, circonia, boria, óxido de cinc, magnesita o cualquier combinación de los mismos. Las combinaciones ilustrativas de óxidos inorgánicos pueden incluir, pero no se limitan a, alúmina-sílice, sílice-titanía, alúmina-sílice-titanía, alúmina-circonia, alúmina-titanía y similares. El soporte puede ser o incluir sílice, alúmina o una combinación de los mismos. En una realización descrita en el presente documento, el soporte es sílice.

Los soportes de sílice disponibles comercialmente pueden incluir, pero no se limitan a, ES757, ES70, y ES70W disponibles de la empresa PQ Corporation. Los soportes de sílice-alúmina disponibles comercialmente adecuados pueden incluir, pero no se limitan a, SIRAL[®] 1, SIRAL[®] 5, SIRAL[®] 10, SIRAL[®] 20, SIRAL[®] 28M, SIRAL[®] 30, y SIRAL[®] 40, comercializados por SASOL[®]. Generalmente, los soportes de catalizadores que comprenden geles de sílice con activadores, tales como metilaluminóxanos (MAO), se usan en los sistemas de acabado descritos, ya que estos soportes pueden funcionar mejor para el soporte conjunto de catalizadores portados en disolución. Otros soportes de catalizador son aplicables. En diversas realizaciones, el catalizador de no metaloceno y el catalizador de circonoceno pueden soportarse conjuntamente en un solo soporte

Activador

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

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

un precursor metaloide de trisperfluorofenil boro, un precursor metaloide de trisperfluoronaftil boro, o cualquier combinación de los mismos.

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

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

Disolución de componente catalizador

La disolución de componente catalizador puede incluir sólo un compuesto catalizador, tal como un circonoceno, o puede incluir un activador además del compuesto catalizador. La solución catalítica utilizada en el proceso de acabado puede prepararse disolviendo el compuesto catalítico y activadores opcionales en un disolvente líquido. El disolvente líquido puede ser un alcano, tal como un alcano C5 a C30, o un alcano C5 a C10. También se pueden usar alcanos cíclicos tales como ciclohexano y compuestos aromáticos tales como tolueno. Además, se puede usar aceite mineral como disolvente. La solución empleada debe ser líquida en las condiciones de alimentación del reactor de polimerización, y relativamente inerte. En una realización, el líquido utilizado en la solución de compuesto catalítico es diferente del diluyente usado en la suspensión del componente catalizador. En otra realización, el líquido utilizado en la solución de compuesto catalítico es el mismo que el diluyente usado en la solución del componente catalizador.

Si la solución de catalizador incluye tanto activador como compuesto catalítico, la razón de metal en el activador respecto al metal en el compuesto catalítico en la solución puede ser de 1.000:1 a 0,5:1, 300:1 a 1:1, o 150:1 a 1:1. En diversas realizaciones, el activador y el compuesto catalizador están presentes en la disolución hasta aproximadamente el 90 % en peso, hasta aproximadamente el 50 % en peso, en hasta aproximadamente el 20 % en peso, hasta aproximadamente el 10 % en peso, en hasta aproximadamente el 5 % en peso, a menos del 1 % en peso, o entre 100 ppm y el 1 % en peso, basado en el peso del disolvente y el activador o compuesto catalizador.

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

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

Aditivo de continuidad/agente de control estático

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

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

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

Otros aditivos de continuidad útiles incluyen aditivos de etilenimina útiles en las realizaciones descritas en el presente documento pueden incluir polietileniminas que tienen la siguiente fórmula general: $-(CH_2 - CH_2 - NH)_n-$, en la que n puede ser de aproximadamente 10 a aproximadamente 10.000. Las polietileniminas pueden ser lineales, ramificadas o hiperramificadas (por ejemplo, formando estructuras de polímero dendríticas o arborescentes). Pueden ser un homopolímero o copolímero de etilenimina o mezclas de los mismos (denominadas polietilenimina(s) a continuación). Aunque pueden usarse como polietilenimina polímeros lineales representados por la fórmula química $--[CH_2-CH_2-NH]--$, también pueden usarse materiales que tienen ramificaciones primarias, secundarias y terciarias. La polietilenimina comercial puede ser un compuesto que tiene ramificaciones del polímero de etilenimina.

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

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

El o los aditivo(s) de continuidad o el o los agente(s) de control estático pueden añadirse al reactor en una cantidad que varía de 0,05 a 200 ppm, basado en el peso de todas las alimentaciones al reactor, excluyendo el reciclaje. En algunas realizaciones, el aditivo de continuidad puede añadirse en una cantidad que varía de 2 a 100 ppm, o en una cantidad que varía de 4 a 50 ppm.

Reactor de polimerización en fase gaseosa

La figura 1 es un esquema de un sistema de reactor en fase gaseosa, que muestra la adición de un sistema de catalizador de polimerización bimodal que incluye un catalizador de no metaloceno y un catalizador de circonoceno. La suspensión de componente catalizador, tal como los de preferiblemente una suspensión de aceite mineral que incluye al menos un soporte y al menos un activador, al menos un activador soportado y compuestos catalizadores opcionales puede colocarse en un recipiente o recipiente 202 de catalizador (recipiente de cat.). En una realización, el recipiente 102 de cat. es un tanque de retención agitado diseñado para mantener homogénea la concentración de sólidos. Se coloca una disolución de componente catalizador, preparada mezclando un disolvente y al menos un compuesto catalizador (por ejemplo, catalizador de no metaloceno y/o catalizador de circonoceno) y/o activador, en otro recipiente, que puede denominarse un recipiente 104 de ajuste. La suspensión de componente catalizador luego puede combinarse en línea con la disolución de componente catalizador para formar una composición de catalizadores final. Puede añadirse un agente de nucleación, tal como sílice, alúmina, sílice pirogénica o cualquier otra materia particulada a la suspensión y/o la disolución en línea o en los recipientes 102 o 104. De manera similar, pueden añadirse activadores o compuestos catalizadores adicionales en línea. Por ejemplo, una segunda suspensión de catalizador que incluye un catalizador diferente puede introducirse desde un segundo recipiente de cat. Las dos suspensiones de catalizador pueden usarse como el sistema de catalizadores con o sin la adición de un catalizador en disolución desde el recipiente de ajuste.

La suspensión y la disolución del componente catalizador pueden mezclarse en línea. Por ejemplo, la disolución y la suspensión pueden mezclarse utilizando una mezcladora 108 estática o un recipiente de agitación (no mostrado). El mezclado de la suspensión de componente catalizador y la disolución de componente catalizador debería ser lo suficientemente larga como para permitir que el compuesto catalizador en la disolución de componente catalizador se disperse en la suspensión de componente catalizador de manera que el componente catalizador, originalmente en la disolución, migre al activador soportado originalmente presente en la suspensión. La combinación forma una dispersión uniforme de compuestos catalizadores en el activador soportado que forma la composición de catalizadores. El período de tiempo que la suspensión y la disolución se ponen en contacto es típicamente de hasta aproximadamente 220 minutos, tal como de aproximadamente 1 a aproximadamente 60 minutos, de aproximadamente 5 a aproximadamente 40 minutos, o de aproximadamente 10 a aproximadamente 30 minutos.

En una realización, un alquilo de aluminio, un alquilo de aluminio etoxilado, un aluminóxano, un agente antiestático o un activador de borato, tal como un alquil C1 a C15 aluminio (por ejemplo, tri-isobutil-aluminio, trimetil-aluminio o

similares), un alquil C1 a C15 aluminio etoxilado o metilaluminoxano, etilaluminoxano, isobutilaluminoxano, aluminoxano modificado o similares se añaden a la mezcla de la suspensión y la disolución en línea. Los alquilos, agentes antiestáticos, activadores de borato y/o aluminoxanos pueden añadirse desde un recipiente 110 de alquilo directamente a la combinación de la disolución y la suspensión, o pueden añadirse mediante una corriente de portador de alcano (tal como isopentano, hexano, heptano y u octano) adicional, por ejemplo, desde un recipiente 112 de hidrocarburo. Los alquilos, agentes antiestáticos, activadores de borato y/o aluminoxanos adicionales pueden estar presentes en hasta aproximadamente 500 ppm, a de aproximadamente 1 a aproximadamente 300 ppm, a de 10 a aproximadamente 300 ppm, o a de aproximadamente 10 a aproximadamente 100 ppm. Las corrientes de portador que pueden usarse incluyen isopentano y/o hexano, entre otros. El portador puede añadirse a la mezcla de la suspensión y la disolución, típicamente a una tasa de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 60 lb/h (27 kg/h). De manera similar, un gas 114 portador, tal como nitrógeno, argón, etano, propano y similares, puede añadirse en línea a la mezcla de la suspensión y la disolución. Típicamente, el gas portador puede añadirse a una tasa de aproximadamente 1 a aproximadamente 100 lb/h (de 0,4 a 45 kg/h), o de aproximadamente 1 a aproximadamente 50 lb/h (de 5 a 23 kg/h), o de aproximadamente 1 a aproximadamente 25 lb/h (de 0,4 a 11 kg/h).

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

De manera similar, un comonomero 116, tal como hexeno, otra alfa-olefina o diolefina, puede añadirse en línea a la mezcla de la suspensión y la solución. La mezcla de suspensión/disolución luego se hace pasar a través de un tubo 120 de inyección a un reactor 122. En algunas realizaciones, el tubo de inyección puede aerosolizar la mezcla de suspensión/disolución. Cualquier número de tamaños y configuraciones de tubos adecuados puede usarse para aerosolizar y/o inyectar la mezcla de suspensión/disolución.

En una realización, se introduce una corriente 126 de gas, tal como gas reinyectado, o gas 124 de recirculación, monómero, nitrógeno u otros materiales en un tubo 128 de soporte que rodea el tubo 120 de inyección. Para ayudar en la formación adecuada de partículas en el reactor 122, puede añadirse directamente un agente 118 de nucleación, tal como sílice pirogénica, al reactor 122.

Cuando se usa un catalizador de metaloceno u otro catalizador similar en el reactor de fase gaseosa, puede añadirse oxígeno o fluorobenceno al reactor 122 directamente o a la corriente 126 de gas para controlar la tasa de polimerización. Por tanto, cuando se usa un catalizador de circonoceno de fórmula I (que es sensible a oxígeno o fluorobenceno) en combinación con otro catalizador (que no es sensible al oxígeno) en un reactor de fase gaseosa, puede usarse oxígeno para modificar la velocidad de polimerización de circonoceno en relación con la tasa de polimerización del otro catalizador. La adición de agua o dióxido de carbono a los reactores de polimerización en fase gaseosa, por ejemplo, puede ser aplicable con fines similares. En una realización, la temperatura de contacto de la suspensión y la solución está en el intervalo de 0 °C a aproximadamente 80 °C, de aproximadamente 0 °C a aproximadamente 60 °C, de aproximadamente 10 °C a aproximadamente 50 °C y de aproximadamente 20 °C a aproximadamente 40 °C.

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

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

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

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

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

Las propiedades del polímero de producto pueden controlarse ajustando la programación, la temperatura, las concentraciones y la secuencia del mezclado de la disolución, la suspensión y cualquier material opcional añadido (agentes de nucleación, compuestos catalizadores, activadores, etc.) descritos anteriormente. La MWD, el índice de fusión, la cantidad relativa de polímero producido por cada catalizador y otras propiedades del polímero producido también se pueden cambiar modificando los parámetros del proceso. Se puede ajustar cualquier número de parámetros del proceso, incluida la modificación de la concentración de hidrógeno en el sistema de polimerización, el cambio de la cantidad del primer catalizador en el sistema de polimerización, el cambio de la cantidad del segundo catalizador en el sistema de polimerización. Otros parámetros del procedimiento que pueden ajustarse incluyen cambiar la razón relativa del catalizador en el procedimiento de polimerización (y opcionalmente ajustar sus tasas de alimentación individuales para mantener una tasa de producción de polímero estacionaria o constante). Las concentraciones de reactivos en el reactor 122 pueden ajustarse cambiando la cantidad de líquido o gas que se extrae o purga del procedimiento, cambiando la cantidad y/o composición de un líquido recuperado y/o un gas recuperado devuelto al procedimiento de polimerización, en donde el líquido recuperado o el gas recuperado pueden recuperarse del polímero descargado del procedimiento de polimerización. Otros parámetros de concentración que pueden ajustarse incluyen cambiar la temperatura de polimerización, cambiar la presión parcial de etileno en el proceso de polimerización, cambiar la razón de etileno a comonómero en el proceso de polimerización, cambiar la razón de activador a metal de transición en la secuencia de activación. Los parámetros dependientes del tiempo pueden ajustarse, tales como cambiar las tasas de alimentación relativas de la suspensión o disolución, cambiar el tiempo de mezclado, la temperatura y/o el grado de mezclado de la suspensión y la disolución en línea, añadir diferentes tipos de compuestos activadores al procedimiento de polimerización, y añadir oxígeno o fluorobenceno u otro veneno para catalizador al procedimiento de polimerización. Cualquier combinación de estos ajustes puede usarse para controlar las propiedades del producto polimérico final.

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

En una realización, una propiedad de producto polimérico se mide en línea y en respuesta se altera la razón de los catalizadores que se combinan. En una realización, la razón molar del compuesto catalítico en la suspensión de componente catalizador con respecto al compuesto catalítico en la disolución de componente catalizador, después de que la suspensión y la disolución se hayan mezclado para formar la composición de catalizador final, es de 500:1 a 1:500, o de 100:1 a 1:100, o de 50:1 a 1:50 o de 40:1 a 1:10. En otra realización, la razón molar de un compuesto catalizador de no metaloceno en la suspensión con respecto a un compuesto catalizador de circonoceno en la disolución, después de que la suspensión y la disolución se hayan mezclado para formar la composición de catalizador, es de 500:1, 100:1, 50:1, 10:1 o 5:1. En otra realización, cuando la razón de los compuestos catalizadores se altera, la tasa de introducción de la composición de catalizador al reactor, u otros parámetros del procedimiento, se altera para mantener una tasa de producción deseada.

Procedimientos de polimerización

Los catalizadores de polimerización de fórmula I y los sistemas de catalizadores de polimerización bimodales que incluyen el catalizador de polimerización de fórmula I pueden usarse para polimerizar una o más olefinas para proporcionar uno o más productos poliméricos a partir de ellas. Se puede usar cualquier proceso de polimerización

adecuado, incluyendo, pero sin limitarse a, procesos de polimerización de alta presión, solución, suspensión y/o fase gaseosa. En realizaciones que usan otras técnicas además de la polimerización en fase gaseosa, pueden usarse modificaciones a un sistema de adición de catalizador que son similares a las analizadas con respecto a la figura 1. Por ejemplo, se puede usar un sistema de acabado para alimentar el catalizador a un reactor de suspensión en bucle para la producción de copolímero de polietileno.

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

Con referencia nuevamente a la figura 1, el reactor 122 de lecho fluidizado puede incluir una zona 132 de reacción y una zona 134 de reducción de velocidad. La zona 132 de reacción puede incluir un lecho 136 que incluye 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 124 recirculados pueden enfriarse y comprimirse para formar líquidos que aumentan la capacidad de eliminación de calor de la corriente de gas circulante cuando se readmiten en la zona de reacción. Se puede determinar fácilmente una tasa adecuada de flujo de gas mediante experimentación. La presencia de monómero gaseoso a la corriente de gas circulante puede ser a una tasa igual a la tasa a la que el producto de polímero particulado y el monómero asociado con el mismo se retira del reactor y la composición del gas que pasa a través del reactor se puede ajustar para mantener una composición gaseosa esencialmente en estado estacionario dentro de la zona de reacción. El gas que sale de la zona 132 de reacción puede hacerse pasar a la zona 134 de reducción de velocidad donde las partículas arrastradas se eliminan, por ejemplo, ralentizando y cayendo a la zona 132 de reacción. Si se desea, las partículas arrastradas más finas y el polvo se pueden eliminar en un sistema de separación, tal como un ciclón y/o filtro de partículas finas. El gas 124 puede hacerse pasar a través de un intercambiador 140 de calor donde puede eliminarse al menos una parte del calor de polimerización. El gas puede entonces comprimirse en un compresor 142 y devolverse a la zona 132 de reacción. Son aplicables detalles adicionales del reactor y medios para operar el reactor 122.

La temperatura del reactor del proceso de lecho fluido puede ser mayor de aproximadamente 30 °C, aproximadamente 40 °C, aproximadamente 50 °C, aproximadamente 90 °C, aproximadamente 100 °C, aproximadamente 110 °C, aproximadamente 120 °C, aproximadamente 150 °C o superior. En general, la temperatura del reactor se opera a la temperatura más alta factible teniendo en cuenta la temperatura de sinterización del producto polimérico dentro del reactor. Por lo tanto, el límite superior de temperatura en una realización es la temperatura de fusión del copolímero de polietileno producido en el reactor. Sin embargo, las temperaturas más altas pueden dar como resultado MWD más estrechas, que pueden mejorarse mediante la adición de otros catalizadores, como se describe en el presente documento.

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

La cantidad de hidrógeno usada en el procedimiento de polimerización puede ser una cantidad necesaria para lograr el índice de flujo deseado del polímero de poliolefina final. Por ejemplo, la razón molar de hidrógeno con respecto a monómero total (H₂:monómero) puede ser mayor de aproximadamente 0,0001, mayor de aproximadamente 0,0005 o mayor de aproximadamente 0,001. Además, la razón molar de hidrógeno con respecto a monómero total (H₂:monómero) puede ser de menos de aproximadamente 10, menos de aproximadamente 5, menos de aproximadamente 3, y menos de aproximadamente 0,10. Un intervalo deseable para la razón molar de hidrógeno a monómero puede incluir cualquier combinación de cualquier límite de razón molar superior con cualquier límite de razón molar inferior descrito en el presente documento. Expresado otra manera, la cantidad de hidrógeno en el reactor en cualquier momento puede variar hasta aproximadamente 5000 ppm, hasta aproximadamente 4000 ppm en otra realización, hasta aproximadamente 3000 ppm, o entre aproximadamente 50 ppm y 5000 ppm, o entre aproximadamente 50 ppm y 2000 ppm en otra realización. La cantidad de hidrógeno en el reactor puede variar desde un mínimo de aproximadamente 1 ppm, aproximadamente 50 ppm, o aproximadamente 100 ppm hasta un máximo de aproximadamente 400 ppm, aproximadamente 800 ppm, aproximadamente 1.000 ppm,

aproximadamente 1.500 ppm, o aproximadamente 2.000 ppm, basado en peso. Además, la razón de hidrógeno con respecto a monómero total (H₂:monómero) puede ser de aproximadamente 0,00001:1 a aproximadamente 2:1, de aproximadamente 0,005:1 a aproximadamente 1,5:1, o de aproximadamente 0,0001:1 a aproximadamente 1:1. La una o más presiones del reactor en un proceso de fase gaseosa (ya sea una etapa única o dos o más etapas) pueden variar de 690 kPa (100 psig) a 3.448 kPa (500 psig), en el intervalo de 1.379 kPa (200 psig) a 2.759 kPa (400 psig), o en el intervalo de 1.724 kPa (250 psig) a 2.414 kPa (350 psig).

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

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

Se pueden usar varias pruebas para comparar resinas de diferentes fuentes, sistemas de catalizadores y fabricantes. Los resultados de las pruebas ejecutadas en resinas realizadas en las realizaciones descritas en el presente documento se presentan en la sección de ejemplos.

Tal como se usa en el presente documento, BBF es la frecuencia de ramificación de butilo, el número de ramificaciones de butilo por 1.000 átomos de carbono de cadena principal. BBF se determina mediante el siguiente método. Las muestras se preparan añadiendo aproximadamente 2,74 g de una mezcla 50/50 de tetracloroetano-d₂/ortodichlorobenceno que contiene Cr(AcAc)₃ 0,025 M a 0,15 g de polímero en un tubo de RMN Norell 1001-7 de 10 mm. El oxígeno se elimina purgando manualmente los tubos con nitrógeno mediante el uso de una pipeta Pasteur durante 1 minuto. Las muestras se disuelven y homogeneizan calentando el tubo y su contenido a ~150 °C mediante un bloque calefactor. Cada muestra se inspecciona visualmente para garantizar la homogeneidad. Las muestras se mezclan minuciosamente inmediatamente antes del análisis y no se dejan enfriar antes de la inserción en la sonda de RMN calentada.

Los datos de RMN se recogen usando un espectrómetro Bruker 400 MHz, opcionalmente equipado con un Bruker CryoProbe. Las muestras se dejan equilibrar térmicamente a la temperatura de la sonda de 120 °C durante siete minutos antes de la adquisición de datos. Los datos se adquieren usando 320 exploraciones transitorias y un retardo de repetición de pulsos de seis segundos. Todas las mediciones se realizan en muestras que no giran en modo bloqueado. Los desplazamientos químicos ¹³C NMR están referenciados internamente a la tríada EEE a 30 ppm.

Las ramificaciones de cadena corta (SCB) del comonómero hexeno (ramificaciones C₄) se determinan fijando el valor integral de todo el espectro (de ~40 a 10 ppm) en 1000 y, a continuación, se calcula el BBF según la fórmula siguiente.

$$\text{BBF} = (a + b/2 + c + d/2 + e)/5,$$

en donde a, b, c, d, e y f son las regiones integradas de las señales a 38,2, 34,6, 34,2, 27,3 y 23,4 ppm, respectivamente.

Tal como se usa en el presente documento, M_n es peso molecular promedio en número, M_w es peso molecular promedio en peso, y M_z es peso molecular promedio en z, % en peso es porcentaje en peso, y % en mol es porcentaje molar.

M_w, M_n, M_z y M_w/M_n se determinan usando una cromatografía de permeación en gel de alta temperatura (Polymer Laboratories), equipada con un detector de índice de refracción diferencial (DRI). Se usan tres columnas PLgel 10 μm Mixed-B de Polymer Laboratories. La velocidad de flujo nominal es de 1,0 ml/min, y el volumen nominal de inyección es de 300 μl. Las diversas líneas de transferencia, columnas y refractómetro diferencial (el detector DRI) están contenidas en un horno mantenido a 160 °C. El disolvente para el experimento se prepara disolviendo 6

gramos de hidroxitolueno butilado como antioxidante en 4 litros de triclorobenceno (TCB) grado reactivo 1, 2, 4 de Aldrich. La mezcla de TCB se filtra luego a través de un filtro de teflón de 0,1 µm. A continuación, el TCB se desgasifica con un desgasificador en línea antes de entrar en el instrumento GPC. Las disoluciones de polímero se preparan colocando polímero seco en viales de vidrio, añadiendo la cantidad deseada de TCB y calentando después la mezcla a 160 °C con agitación continua durante unas 2 horas. Todas las cantidades se miden gravimétricamente. La concentración de inyección es de desde 0,5 hasta 2,0 mg/ml, usándose concentraciones más bajas para muestras de mayor peso molecular. Antes de ejecutar cada muestra, se purga el detector DRI. La velocidad de flujo en el aparato se aumenta entonces hasta 1,0 ml/minuto, y se permite que el DRI se estabilice durante 8 horas antes de inyectar la primera muestra. El peso molecular se determina combinando la relación de calibración universal con la calibración de columna que se realiza con una serie de patrones de poliestireno monodisperso (PS). El MW se calcula en cada volumen de elución con la siguiente ecuación:

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

en donde las variables con el subíndice "X" se encuentran para la muestra de prueba mientras aquellos con el subíndice "PS" en el soporte de PS. En este método, $a_{PS} = 0,67$ y $K_{PS} = 0,000175$ mientras a_x y K_x se obtienen de la bibliografía publicada. Específicamente, $a/K = 0,695/0,000579$ para PE y $0,705/0,0002288$ para PP.

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

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

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

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

Todos los pesos moleculares se expresan en g/mol, salvo que se indique lo contrario. En caso de conflicto entre el procedimiento GPC-DRI y el "Rapid GPC", se utilizará el procedimiento GPC-DRI inmediatamente superior. Se describen más detalles con respecto a métodos de determinación de Mw, Mn, Mz, MWD en el documento US-2006/0173123, página 24-25, párrafos [0334] a [0341].

La actividad de polimerización, es decir, la actividad (gramos de polímero/gramo de catalizador-hora) puede determinarse como una razón entre una cantidad de polímero producido y una cantidad de catalizador añadido al reactor.

La temperatura de fusión se puede determinar mediante calorimetría diferencial de barrido según la norma ASTM D 31418-08. Por ejemplo, usando una velocidad de barrido de 10 °C/min en una muestra de 10 mg y usando el segundo ciclo de calentamiento.

El contenido de comonomero (es decir, 1-hexeno) incorporado en los polímeros (% en peso) puede determinarse mediante espectroscopía de FT-IR rápida en el polímero disuelto en una medición de GPC. Por ejemplo, el contenido de comonomero puede determinarse con respecto al peso molecular del polímero mediante el uso de un detector de infrarrojos, tal como un detector IR5, en una medición de cromatografía de permeación en gel, como se describe en Analytical Chemistry 2014, 86(17), 8649-8656. "Toward Absolute Chemical Composition Distribution Measurement of Polyolefins by High-Temperature Liquid Chromatography Hyphenated with Infrared Absorbance and Light Scattering Detectors", por Dean Lee, Colin Li Pi Shan, David M. Meunier, John W. Lyons, Rongjuan Cong y A. Willem deGroot. Analytical Chemistry 2014 86 (17), 8649-8656.

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

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

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

Aunque lo anterior está dirigido a realizaciones de la presente invención, pueden concebirse otras realizaciones adicionales de la invención sin apartarse del alcance básico de la misma, y el alcance de la misma está determinado por las reivindicaciones que siguen.

25 Ejemplos

Catalizador de muestra Preparación de sistemas de catalizador unimodales y bimodales. Preparación de catalizadores de polimerización secados por pulverización:

Se prepara un sistema de catalizador de polimerización suspendiendo 1,6 kg de sílice de pirólisis tratada (Cabosil TS-610) en 16,8 kg de tolueno, seguido de la adición de una solución al 10 % (11,6 kg) en peso de MAO en tolueno. La mezcla resultante se introduce en un dispositivo atomizador, produciendo gotas que luego se ponen en contacto con una corriente de gas nitrógeno caliente para evaporar el líquido y formar un polvo. El polvo se separa de la mezcla de gases en un separador ciclónico y se descarga en un recipiente. La temperatura del secador por pulverización se fija en 160 °C y la temperatura de salida en 70-80 °C. El producto recogido es un polvo fino. El producto secado por pulverización del ejemplo 1 se usa luego como catalizador de polimerización mediante el uso del equipo y en las condiciones descritas en el presente documento, al ponerse en contacto con una solución de un componente de catalizador preparado como se describe en los siguientes ejemplos.

El sistema de catalizador de polimerización unimodal usado en los ejemplos 1-4 resumidos en la tabla 4 a continuación se realizó mediante un proceso idéntico o similar al siguiente proceso de preparación del catalizador de muestra a continuación.

Proceso de polimerización para los ejemplos de trabajo 1-4 y los ejemplos comparativos 1-4.

En los ejemplos de trabajo 1-4 y los ejemplos comparativos 1-4 resumidos en la tabla 1, se utilizó un reactor de lecho fluidizado en fase gaseosa que tenía un diámetro interno de 304,8 mm (doce pulgadas) y 2,4384 metros (8 pies) en altura de lado recto. El lecho fluidizado era gránulos de polímero y las corrientes de alimentación gaseosas de etileno e hidrógeno junto con el comonomero de 1-hexeno líquido introducido por debajo del lecho del reactor en la línea de gas de reciclado. Las velocidades de flujo individuales de etileno, hidrógeno y 1-hexeno se controlaron para mantener una razón de composición fija de $C_6/C_2 = 0,0050$. La concentración de etileno se controló para mantener una presión parcial de etileno constante. El hidrógeno se controló para mantener constante la razón molar de hidrógeno a etileno de 0,0020. Las concentraciones de todos los gases se midieron mediante un cromatógrafo de gases en línea para asegurar una composición relativamente constante en la corriente de gas de reciclado. 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 0,487668-0,67056 m/s (1,6-2,2 pies/s). El reactor se hizo funcionar a una presión total de -2344,22- 2413,17 kPA (-340-350 psig). El reactor se hizo funcionar a una temperatura de reacción constante de 105 °C. El lecho fluidizado se mantuvo a una altura constante retirando una porción del lecho a una velocidad igual a la velocidad de formación del producto en partículas. La tasa de producción de polímero estaba en el intervalo de -13,61-18,14 kg/hora (30-40 lb/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.

Ejemplo de trabajo 1 (WE 1): Un compuesto de metaloceno representativo de la fórmula II se prepara mediante el siguiente procedimiento.

Se disuelve indeno (15,0 ml) en hexano (200 ml) y se añade lentamente *n*-butilitio (88,4 ml, 1,6 M en hexanos). Después de agitar durante la noche, el precipitado blanco se recoge por filtración, se lava con hexano y se seca al vacío para obtener 15,25 g de indenilitio.

5 El indenilitio (6,64 g) se disuelve en éter (70 ml) y se enfría a -40 °C. Se añade yodometano (4,1 ml) y se agita la reacción durante toda la noche mientras se calienta hasta temperatura ambiente. Los volátiles se eliminan a vacío y se añade hexano (100 ml) al residuo. Después de filtrar, se añade *n*-butilitio (35,7 ml, 1,6 M en hexanos) al filtrado y la mezcla se agita durante una noche a medida que se desarrolla un precipitado blanco. El sólido blanco se recoge por filtración, se lava con hexano y se seca para obtener 4,932 g de 1-metilindenilitio.

15 Se disuelve 1-metilindenilitio (2,40 g) en THF (40 ml) y se enfría hasta -40 °C. Se añade lentamente yoduro de metilo (1,40 ml) y se deja calentar la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente y continuar haciendo reaccionar durante la noche. Los volátiles se eliminan a vacío y se añaden éter (100 ml) y agua (100 ml). Se separa la fase orgánica, se lava con salmuera (50 ml), se seca sobre $MgSO_4$ y se filtra. La eliminación de volátiles a vacío produce 2,255 g de una mezcla que comprende aproximadamente el 93 % en mol de 1,3-dimetilindeno y aproximadamente el 7 % en mol de 3,3-dimetilindeno.

20 La mezcla de dimetilindeno (2,25 g) se disuelve en hexano (40 ml), se añade *n*-butilitio (10,8 ml, 1,6 M en hexano) y la mezcla de reacción se agita durante varios días. Se recoge un sólido blanco por filtración, se lava con hexano y se seca al vacío para obtener 1,961 g de 1,3-dimetilindenilitio.

25 1,3-dimetilindenilitio (17,18 g) y $(PrCp)ZrCl_3(dme)$ (45,19 g) se combinan en éter (350 ml) y se agitan durante la noche. Los disolventes se eliminan a vacío para producir un sólido. Después de extraer en diclorometano (300 ml) y filtrar, se retiran los disolventes del filtrado a vacío para producir un sólido amarillo brillante que se recristaliza en diclorometano/hexano para producir 30,9 g de $(PrCp)(1,3-Me_2Ind)ZrCl_2$.

30 En un recipiente a presión Parr, se disuelve $(PrCp)(1,3-Me_2Ind)ZrCl_2$ (8,87 g) en diclorometano (150 ml) y se añade PtO_2 (0,049 g). El recipiente se presuriza hasta 55 psig con hidrógeno y se agita durante la noche. Se ventila la mezcla de reacción y se filtra la mezcla. La eliminación de disolventes a vacío del filtrado produce 7,83 g de $(PrCp)(1,3-Me_2-H_4-Ind)ZrCl_2$ como sólido blanco.

35 El $(PrCp)(1,3-Me_2-H_4-Ind)ZrCl_2$ (7,83 g) se disuelve en éter (175 ml) y se añade $MeMgBr$ (12,47 ml, 1,6 M en hexano) durante unos 20 min. Después de agitar toda la noche, se eliminan los disolventes de la reacción a vacío y se añade hexano (150 ml). La mezcla se filtra y el filtrado se evapora hasta sequedad. Rendimiento = 6,58 g de $(PrCp)(1,3-Me_2-H_4-Ind)ZrMe_2$.

40 Ejemplo de trabajo 2 (WE 2): Un compuesto de metalloceno representativo de la fórmula III se prepara mediante el siguiente procedimiento.

45 El 1,3-dimetilindenilitio se prepara tal como se describe en el ejemplo de trabajo 1. 1,3-dimetilindenilitio (1,948 g) y $(MeCp)ZrCl_3(dme)$ (4,760 g) se combinan en éter (90 ml) y se agitan durante 2,5 h. Los disolventes se eliminan a vacío para obtener un sólido amarillo brillante. Después de extraer en diclorometano (150 ml) y filtrar, los disolventes se retiraron del filtrado a vacío para producir 4,660 g de $(MeCp)(1,3-Me_2Ind)ZrCl_2$.

50 En un tubo Fisher-Porter, se disuelve $(MeCp)(1,3-Me_2Ind)ZrCl_2$ en diclorometano (15 ml) y se añade PtO_2 (0,028 g). El tubo se presuriza a 55 psig con hidrógeno y se agita usando agitación magnética durante la noche. La mezcla de reacción se ventila y los compuestos volátiles se eliminan por evaporación. El producto se extrae con tolueno (35 ml) y diclorometano (20 ml), se filtró y se secó al vacío. Rendimiento = 1,155g de $(MeCp)(1,3-Me_2-H_4-Ind)ZrCl_2$.

55 El metalloceno (4,199 g) se disuelve en éter (100 ml) y se añade $MeMgBr$ (7,21 ml, 1,6 M en hexano). Después de agitar durante la noche, se eliminan los disolventes de la mezcla de reacción a vacío y se añade hexano (150 ml). La mezcla se filtra y el filtrado se evapora hasta sequedad. Rendimiento = 3,24 g de $(MeCp)(1,3-Me_2-H_4-Ind)ZrMe_2$. El sólido se disuelve en hexano (aproximadamente 300 ml) y se filtra en un recipiente de transporte para formar una solución que contiene el 0,95 por ciento en peso del metalloceno.

Ejemplo de trabajo 3 (WE 3): Un compuesto de metalloceno representativo de la fórmula IV se prepara mediante el siguiente procedimiento.

60 El 1,3-dimetilindenilitio se prepara tal como se describe en el ejemplo de trabajo 1. A una suspensión con agitación de $(Cp)ZrCl_3$ (5,16 g, 19,6 mmol) en dimetoxietano (90 ml) se añade 1,3-dimetilindenilitio (2,95 g, 19,6 mmol). La mezcla de reacción se agita durante la noche a temperatura ambiente. La mezcla de reacción resultante se mantiene a vacío para eliminar los disolventes. El sólido resultante se extrae varias veces con diclorometano (250 ml) y se filtra para obtener un sólido de color beige y una solución de color amarillo. Los componentes volátiles se retiran del filtrado amarillo a vacío para producir un producto en bruto, que se recristaliza en el empleo de diclorometano/hexanos para proporcionar 3,8 g de $(1,3-Me_2-Ind)(Cp)ZrCl_2$ como un sólido amarillo.

A una solución de (1,3-Me₂-Ind)(Cp)ZrCl₂ (6,84 g, 18,5 mmol) en diclorometano (280 ml) se le añade PtO₂ (0,21 g, 3 % en peso). La mezcla resultante se presuriza en un reactor Parr con 80 psi de H₂ durante 18 horas. Después de retirar del reactor Parr, la mezcla de reacción se filtra. Los volátiles se eliminan in vacuo del filtrado para dar 4,6 g de un producto sólido beige-blanquecino de (1,3-Me₂-H₄-Ind)(Cp)ZrCl₂.

A una suspensión con agitación de (1,3-Me₂-H₄-Ind)(Cp)ZrCl₂ (4,6 g, 12,2 mmol) en éter dietílico (75 ml) se añade una solución de bromuro de metil magnesio (3,0 M, 10,2 ml, 30,5 mmol) durante 15 minutos. La mezcla de reacción se agita durante la noche a temperatura ambiente. El disolvente se elimina a vacío. El sólido blanco-beige resultante se toma en 150 ml de hexanos, se agita y se filtra para dar un sólido blanco y un líquido ámbar claro. El filtrado se mantiene a vacío para eliminar el disolvente restante y obtener 3,7 g de un producto sólido ceroso de (1,3-Me₂-H₄-Ind)(Cp)ZrMe₂. El producto (1,3-Me₂-H₄-Ind)(Cp)ZrMe₂ se disuelve en hexano (538 ml) y se filtra en un recipiente de transporte para formar una disolución que contiene el 1,04 por ciento en peso del metaloceno.

Ejemplo de trabajo 4 (WE 4): Un compuesto de metaloceno representativo de la fórmula V se prepara mediante el siguiente procedimiento.

El 1-dimetilindenillitio se prepara tal como se describe en el ejemplo de trabajo 1. El 1-metilindenilitio (3,600 g) se disuelve en éter (50 ml) y se añade lentamente 1-bromopropano (3,12 ml). Después de agitar durante varias horas, los disolventes se eliminan a presión reducida. El residuo se trata con éter (100 ml) y agua (50 ml). La fase orgánica se separa, se lava con agua (50 ml) y salmuera (30 ml), después se seca sobre sulfato de magnesio, se filtra y se evapora para producir una mezcla de aproximadamente el 68 % de 1-metil-3-propilindeno y el 32 % de 3-metil-3-propilindeno. La mezcla de indeno se disuelve en hexano (70 ml) y se añade n-butilitio (11,9 ml, 1,6 M en hexanos). La mezcla se agita durante la noche como precipitados sólidos de color blanquecino. El sólido se recoge por filtración y se lava a fondo con hexano, luego se seca al vacío para producir 2,117g de 1-propil-3-metilindenillitio.

Se combinan 1-propil-3-metilindenilitio (2,117 g) y el CpZrCl₃ (3,120 g) en éter (120 ml) y se agitan durante la noche. Se elimina el éter al vacío, se añade tolueno (60 ml), se filtra la mezcla y se eliminan a vacío los disolventes del filtrado para obtener 4,260 g de (Cp)(1-Pr-3-Me-Ind)ZrCl₂ como un sólido amarillo brillante.

En un tubo Fisher-Porter, se disuelve (Cp)(1-Pr-3-Me-Ind)ZrCl₂ (1,42 g) en diclorometano (20 ml) y se añade PtO₂ (0,016g). El tubo se presuriza a 70 psig con gas hidrógeno y se agita usando agitación magnética durante la noche. Se preparan de forma idéntica dos tubos de Fisher-Porter adicionales. Las mezclas de reacción se ventilan y combinan, y los compuestos volátiles se retiran por evaporación. Los productos combinados se extraen en CH₂Cl₂ (50 ml), se filtran y los disolventes se eliminan del filtrado en vacío para obtener 4,031 g de (Cp)(1-Pr-3-Me-H₄-Ind)ZrCl₂ como un sólido blanco. Después de la recristalización de una mezcla de hexano (45 ml) y diclorometano (5 ml), se recogen 3,120 g de agujas blancas.

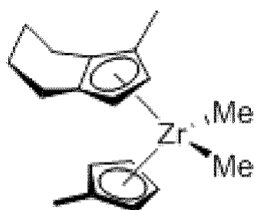
El dicloruro de metaloceno (Cp)(1-Pr-3-Me-H₄-Ind)ZrCl₂ (3,11 g) se disuelve en éter (50 ml) y se añade bromuro de metilmagnesio (5,2 ml, 3,0 M en éter). Después de agitar durante 90 min a temperatura ambiente, el éter se elimina a vacío. Se añade hexano, se filtra la mezcla y se retiran los disolventes del filtrado al vacío para producir 2,573 g de (Cp)(1-Pr-3-Me-H₄-ind)ZrMe₂. El sólido se disuelve en hexano (380 ml) y se filtra en un recipiente de transporte para formar una disolución que contiene el 0,99 por ciento en peso del metaloceno.

Ejemplo comparativo 1 (CE 1): Un compuesto de metaloceno representativo de la fórmula VI se prepara mediante el siguiente procedimiento.

El 1-dimetilindenillitio se prepara tal como se describe en el ejemplo de trabajo 1. Se combinan 1-metilindenilitio (6,00 g) y (MeCp)ZrCl₃(dme) (12,197 g) en DME (50 ml) y se agita durante la noche. Los disolventes se eliminan a vacío para obtener un sólido amarillo brillante. Después de extraer en diclorometano (200 ml) y filtrar, se eliminan los disolventes del filtrado a vacío para obtener un producto sólido, que se recristaliza en tolueno/hexano para obtener 12,33 g de (MeCp)(1-Me-Ind)ZrCl₂.

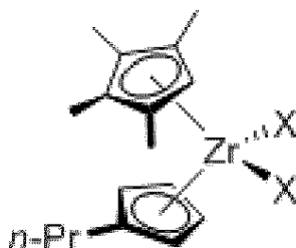
En un recipiente a presión Parr con inserto de vidrio, se disuelve (MeCp)(1-Me-Ind)ZrCl₂ (7,89 g) en diclorometano (200 ml) y se añade PtO₂ (0,242 g). El recipiente se presuriza hasta 65 psig con hidrógeno y se agita durante la noche. El producto se filtra y se concentra a vacío para obtener 7,08 g de (MeCp)(1-Me-H₄-Ind)ZrCl₂.

Se disuelve (MeCp)(1-Me-H₄-Ind)ZrCl₂ (7,079 g) en éter (140 ml) y se añade bromuro de metilmagnesio (15,75 ml, 1,6 M en hexano). Después de agitar durante la noche, se retiran los disolventes de la reacción a vacío y se añade hexano (100 ml). La mezcla se filtra y el filtrado se evapora hasta sequedad para obtener 5,95 g de (MeCp)(1-Me-H₄-Ind)ZrMe₂. El sólido se disuelve en hexano (aproximadamente 900 ml) y se filtra en un recipiente de transporte para formar una solución que contiene el 1,08 por ciento en peso del metaloceno.



(Fórmula VI)

Ejemplo comparativo 2 (CE 2): Un compuesto metaloceno representativo de la fórmula VII se adquiere de Boulder Scientific Company.



(Fórmula VII)

Ejemplo comparativo 3 (CE 3): Un compuesto de metaloceno representativo de la fórmula VIII se prepara mediante el siguiente procedimiento.

Se disuelve 2-metilindeno (2,43 g) en hexanos (50 ml) y se añade lentamente *n*-butilitio (12,8 ml, 1,6 M en hexanos) a temperatura ambiente. La reacción se deja agitar a temperatura ambiente durante cinco horas, y el precipitado blanco resultante se recoge por filtración a vacío, se lava con hexanos y se seca a vacío para producir 2,50 g de 2-metilindenilítio como un sólido blanco.

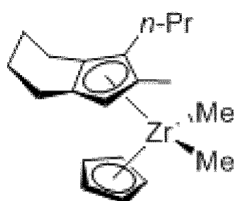
Se disuelve 2-metilindenilítio (0,700 g) en éter dietílico (25 ml) en un frasco de vidrio de 50 ml equipado con una barra agitadora. Se tapa el frasco con un septo de goma, se saca de la guantera y se añade una entrada de nitrógeno. La mezcla de reacción se enfría en un baño de hielo y se añade 1-yodopropano (1,75 g) mediante una jeringa. La mezcla de reacción se deja calentar hasta temperatura ambiente durante una hora, y luego se enfría con disolución acuosa saturada de cloruro de amonio, y las fases se separan. La fracción orgánica se seca sobre sulfato de magnesio, se filtra y se concentra para dar 1-propil-2-metilindeno como un aceite amarillo pálido (0,779 g).

Se disuelve 1-propil-2-metilindeno (0,770 g) en hexanos (15 ml) y se añade lentamente *n*-butilitio (3,1 ml, 1,6 M en hexanos) a temperatura ambiente. La reacción se deja agitar a temperatura ambiente durante seis días y el precipitado blanco resultante se recoge por filtración a vacío, se lava con hexanos y se seca a vacío para obtener 1-propil-2-metilindenilítio como un sólido blanco (0,715 g).

Se disuelve 1-propil-2-metilindenilítio (0,678 g) en éter (25 ml) y se añade CpZrCl_3 (1,00 g), formándose inmediatamente una disolución y un precipitado amarillos. La mezcla se agita durante tres días y luego se filtra y el filtrado se concentra a vacío. Los sólidos amarillos resultantes se recrystalizan en diclorometano a temperatura ambiente mediante una mezcla lenta de una capa de hexanos. Los cristales se recogen, se lavan con hexanos, y se secan a vacío para dar $(\text{Cp})(1\text{-Pr-2-Me-Ind})\text{ZrCl}_2$ como un sólido amarillo brillante (1,08 g).

En un tubo Fisher-Porter, se disuelve $(\text{Cp})(1\text{-Pr-2-Me-Ind})\text{ZrCl}_2$ (2,50 g) en diclorometano (20 ml) y se añade PtO_2 (0,071g). El tubo se presuriza a 70 psig con hidrógeno y se agita usando agitación magnética durante tres días. Se preparan dos reacciones adicionales y se ejecutan de la misma manera. Los recipientes se ventilan y se evaporan los compuestos volátiles. Los productos combinados se extraen con diclorometano (45 ml), se filtran y el volumen se reduce a vacío hasta aproximadamente 25 ml. Se añade hexano (35 ml) y se recrystaliza a -35°C para obtener 3,854 g de $(\text{Cp})(1\text{-Pr-2-Me-}H_4\text{-Ind})\text{ZrCl}_2$.

Se disuelve $(\text{Cp})(1\text{-Pr-2-Me-}H_4\text{-Ind})\text{ZrCl}_2$ (3,840 g) en éter (50 ml), se añade bromuro de metilmagnesio (6,4 ml, 1,6 M en hexano) y la mezcla de reacción se agita durante la noche. Se elimina éter a vacío y se añade hexano (50 ml), se filtra la mezcla y el filtrado se evapora hasta sequedad para obtener 3,291 g de $(\text{Cp})(1\text{-Pr-2-Me-}H_4\text{-Ind})\text{ZrMe}_2$. El sólido se disuelve en hexano (aproximadamente 450 ml) y se filtra en un recipiente de transporte para formar una solución que contiene el 1,10 por ciento en peso del metaloceno.



(Fórmula VIII)

Ejemplo comparativo 4 (CE 4): Un compuesto de metaloceno representativo de la fórmula IX se prepara mediante el siguiente procedimiento.

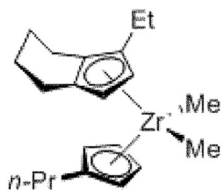
El indenilitio se prepara tal como se describe en el ejemplo de trabajo 1. El indenilitio (2,00 g) se suspende en éter (20 ml) y se añade lentamente yodoetano (1,44 ml). Después de agitar durante varias horas, la mezcla se trata con agua (20 ml). Se separa la fase orgánica, se lava con agua (10 ml), salmuera (10 ml), se seca sobre sulfato de magnesio, se filtra y se evapora para obtener 2,17 g de 1-etilindeno.

Se disuelve 1-etilindeno en hexano (40 ml) y se añade n-butilitio (10,3 ml, 1,6 M en hexanos), y se agita la mezcla durante toda la noche mientras precipita un sólido blanco. El producto se recoge por filtración, se lava a fondo con hexano y se seca a vacío. Rendimiento = 1,956 g (86,6 %) de 1-etilindenilitio.

Se combinan 1-etilindenilitio (1,930 g) y (PrCp)ZrCl₃(dme) (5,077 g) en éter (90 ml) y se agitan durante la noche. Los disolventes se eliminan a vacío para obtener un sólido amarillo brillante. Después de extraer en diclorometano (50 ml) y filtrar, los disolventes se retiraron del filtrado a vacío para producir 5,316 g de (PrCp)(1-EtInd)ZrCl₂.

En un tubo Fisher-Porter, se disuelve (PrCp)(1-EtInd)ZrCl₂ (1,772 g) en diclorometano (20 ml) y se añade PtO₂ (0,080 g). Se preparan y llevan a cabo dos reacciones idénticas adicionales. Los tubos se presurizan a 70 psig con hidrógeno y se agitan usando agitación magnética durante la noche. Las mezclas de reacción se ventilan, y los compuestos volátiles se retiran por evaporación. Los productos combinados se extraen con diclorometano (150 ml), se filtran y se reducen a vacío hasta 12 ml. Se añade hexano (45 ml) y el producto se recristaliza de esta mezcla de disolventes a temperatura reducida para obtener 3,867 g de (PrCp)(1-Et-H₄-Ind)ZrCl₂.

Se disuelve (PrCp)(1-Et-H₄-Ind)ZrCl₂ (3,850 g) en éter (80 ml) y se añade bromuro de metilmagnesio (6,16 ml, 1,6 M en hexano). Después de agitar durante la noche, se retiran los disolventes de la reacción a vacío y se añade hexano (50 ml). La mezcla se filtra y el filtrado se evapora hasta sequedad. Rendimiento = 3,154 g de (PrCp)(1-Et-H₄-Ind)ZrMe₂. El sólido se disuelve en hexano (aproximadamente 450 ml) y se filtra en un recipiente de transporte para formar una solución que contiene el 1,03 por ciento en peso del metaloceno.



(Fórmula IX)

Tabla 1 - Datos de los ejemplos de trabajo 1-4 y de los ejemplos comparativos 1-4.

	Catalizador	BBF	Peso molecular promedio en número (Mn)	Peso molecular promedio en peso (Mw)	Peso molecular promedio en z (Mz)	Mw/Mn	Temperatura de fusión (°C)
WE 1	Fórmula II	0,43	11.318	33.290	58.211	2,94	131,94
WE 2	Fórmula III	0,44	6.128	26.843	51.282	4,38	131,16
WE 3	Fórmula IV	0,5	13.651	37.323	66.262	2,73	132,42
WE 4	Fórmula V	0,72	9.410	29.103	51.901	3,09	131,66
CE 1	Fórmula VI	0,75	10.502	36.954	71.325	3,52	131,14
CE 2	Fórmula VII	0,76	9.168	26.543	44.957	2,9	130,98
CE 3	Fórmula VIII	1,07	7.467	22.347	38.607	2,99	129,99

	Catalizador	BBF	Peso molecular promedio en número (Mn)	Peso molecular promedio en peso (Mw)	Peso molecular promedio en z (Mz)	Mw/Mn	Temperatura de fusión (°C)	
5	CE 4	Fórmula IX	1,08	6.657	24.139	45.736	3,63	130,06

10 Tal como se muestra en la tabla 1, los WE 1-4 tienen menos butil BBF (de desde 0,43 hasta 0,72) que los ejemplos comparativos CE 1-4 (de desde 0,75 hasta 1,08). Por tanto, cada uno de los WE 1-4 tiene un grado deseado de encadenación de etileno como lo demuestra un BBF correspondiente más bajo que cada uno de los CE 1-4. Sin estar vinculados a ninguna teoría, se observa que los WE 1-4 carecen cada uno de un anillo ciclopentadienilo voluminoso (es decir, los que tienen un anillo particular con grupos sustituyentes ramificados/lineales unidos a 3 o más carbonos del anillo particular) y tienen un R₂ es un grupo alquilo, arilo o aralquilo C₁ a C₂₀, en contraste con los CE 1-4 que emplean un anillo ciclopentadienilo voluminoso y/o simplemente tienen un hidrógeno en una posición similar a los grupos R₂ de los WE 1-4.

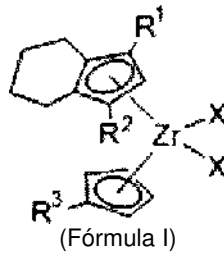
15 Mientras que BBF de WE 1-4 se dan para un catalizador particular de la fórmula I (por ejemplo, un catalizador de fórmula II, fórmula III, fórmula III y/o fórmula IV) se espera que el mismo grado deseado de encadenamiento de etileno como se evidencia por un menor grado de BBF sea necesariamente exhibido por polímeros bimodales producidos con a partir de un sistema catalizador de polimerización bimodal que incluye un catalizador de circonoceno de la fórmula I.

20

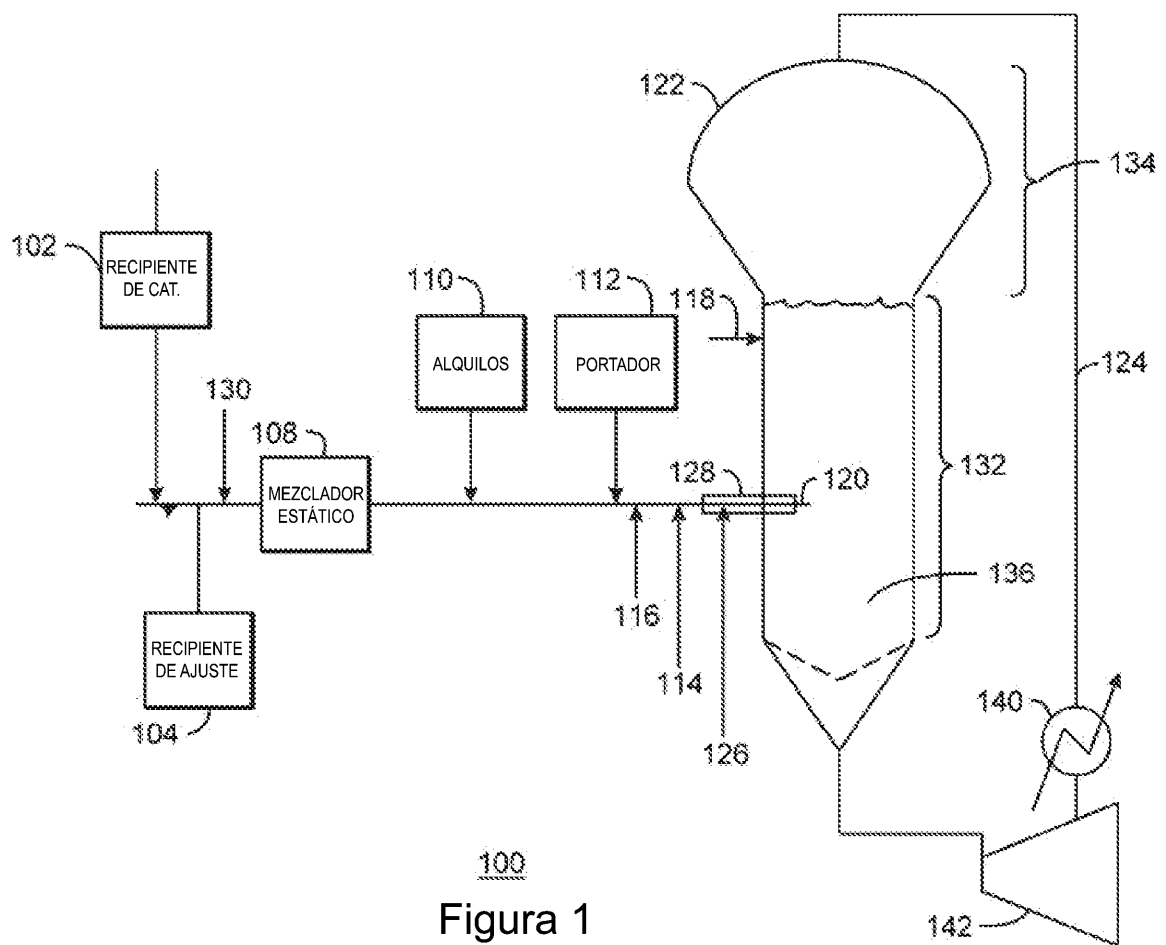
REIVINDICACIONES

1. Una composición de polietileno bimodal que tiene un encadenamiento de etileno mejorado que comprende un componente de polietileno de alto peso molecular y un componente de polietileno de bajo peso molecular formados juntos en un solo reactor a través de un sistema de catalizador de polimerización bimodal que comprende:

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



en donde R₁ es un grupo alquilo, arilo o aralquilo C₁ a C₂₀, en donde R₂ es un grupo alquilo, arilo o aralquilo C₁ a C₂₀, y en donde R₃ es un alquilo C₁ a C₂₀ o un hidrógeno, y en donde cada X es independientemente un haluro, un alquilo C₁ a C₂₀, un grupo aralquilo o un hidrógeno; en donde el polietileno de bajo peso molecular tiene una frecuencia de ramificación de butilo de desde 0,43 hasta 0,72, en donde la frecuencia de ramificación de butilo se mide tal como se establece en la descripción.



100
Figura 1