



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 281 967**

51 Int. Cl.:
C08F 4/62 (2006.01)
C08F 210/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **99932756 .2**
86 Fecha de presentación : **30.06.1999**
87 Número de publicación de la solicitud: **1155050**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **21.11.2001**

54 Título: **Fabricación de poliolefinas.**

30 Prioridad: **02.07.1998 EP 98112233**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.10.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.10.2007

73 Titular/es:
TOTAL PETROCHEMICALS RESEARCH FELUY
Zone Industrielle C
7181 Seneffe (Feluy), BE

72 Inventor/es: **Razavi, Abbas y**
Peters, Liliane

74 Agente: **Isern Jara, Jorge**

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

Fabricación de poliolefinas.

5 **Ámbito del invento**

El presente invento hace referencia a un proceso para la preparación de poliolefinas, especialmente polietilenos, al uso de compuestos metalocénicos como catalizadores en la fabricación de poliolefina y a las poliolefinas que se pueden obtener mediante dicho proceso.

10 **Antecedentes del invento**

El polietileno de baja densidad (PEBD) ofrece unas excelentes propiedades ópticas y se puede procesar a temperaturas y presiones relativamente bajas pero, a su vez, mantiene una buena resistencia a la fusión. Sin embargo, el PEBD presenta unas posibilidades limitadas en cuanto a capacidad de reducción de calibre a causa de una baja tasa de estiramiento y una reducida rigidez.

Por su parte, el polietileno de baja densidad lineal (PEBDL) ofrece unas posibilidades de reducción de calibre muy mejoradas así como unas excelentes propiedades frente a impactos y desgarramiento. No obstante, su rigidez sigue siendo baja y sus posibilidades de procesamiento están muy por debajo de las del PEBD. Asimismo, las propiedades ópticas del PEBDL convencional no son las mismas que las del PEBD. Aunque se han mejorado mediante la aplicación de resinas catalizadas mediante metalocenos (mPEBDL), la rigidez de estos productos no ha mejorado y la capacidad de procesamiento es, por lo general, peor que la del PEBDL convencional.

Cuando se requiere una elevada rigidez, los compuestos de PEBD y PEBDL deberán presentar unas estructuras con un calibre demasiado grueso. En especial en el caso del PEBDL, en el que las excelentes propiedades frente a impactos y desgarramiento confieren una gran utilidad a su capacidad de reducción de calibre, la falta de rigidez puede ser un inconveniente importante. Una elevada rigidez, que puede ser un requisito para el producto final, con mucha frecuencia es una necesidad para la manipulación del producto.

Los catalizadores metalocénicos son un producto muy conocido en la fabricación de polietilenos de baja densidad lineal. En la solicitud de patente EP-A-0.653.445 se describen polietilenos con una densidad que no supera los 0,94 g/cm³ mediante un proceso en fase de solución a alta presión y alta temperatura. En la solicitud de patente EP-A-0786466 se describe otro proceso a alta presión y alta temperatura en el que la fabricación de PEBDL requiere temperaturas de, como mínimo, 120°C.

En la solicitud de patente US-A-5.317.036 se presenta un método alternativo para la fabricación de polietileno que utiliza un catalizador sin soporte en la fase gaseosa, y en la solicitud de patente EP-A-0.668.295 se presenta otro método alternativo que se sirve de la fase gaseosa o de un catalizador sin soporte en la fase de suspensión. Los catalizadores metalocénicos de esta última solicitud de patente son catalizadores metalocénicos rellenos secados mediante atomización especialmente preparados.

Todos estos procesos requieren la fabricación de catalizadores especializados o caros o bien implican unos costes operativos relativamente elevados.

En la fabricación de otros compuestos polietilénicos, existe la posibilidad de utilizar sistemas de reacción basados en el catalizador Ziegler-Natta o en un catalizador con base de cromo. Estos sistemas de reacción requieren una elevada concentración de comonomero. Esto supone un inconveniente en la medida en que una elevada concentración de comonomero implica una mayor solubilidad del polietileno fabricado en un proceso en suspensión. Una de las consecuencias de la mayor solubilidad del polímero consiste en la elevada incidencia de incrustaciones en el reactor. Además, el uso de una elevada concentración de comonomero también incrementa los costes, puesto que se debe reciclar el comonomero que no se incorpora al proceso.

El objetivo del presente invento consiste en superar todos los inconvenientes antes citados.

55 **Resumen del invento**

El presente invento incluye el uso de un sistema catalizador que consta de un componente catalizador metalocénico con una fórmula general $R''(CpR_m)(Cp'R'_n)MQ_2$ en un soporte inerte en la fabricación en fase de suspensión de poliolefina de baja densidad lineal, donde Cp es un grupo ciclopentadienilo; Cp' es un anillo de fluorenilo sustituido o no sustituido; R'' es un puente estructural que confiere estereorigidez al componente; cada R representa independientemente un hidrógeno o hidrocarbilo con entre 1 y 20 átomos de carbono en el que $0 \leq m \leq 4$; cada R' representa independientemente un hidrocarbilo con entre 1 y 20 átomos de carbono en el que $0 \leq n \leq 8$; M es vanadio o un metal de transición del grupo IVB; cada Q es un hidrocarbilo con entre 1 y 20 átomos de carbono o un halógeno; finalmente, el metaloceno presenta un ángulo centroide-M-centroide en el intervalo comprendido entre 105° y 125°.

En la figura 1 se muestra el efecto de la reducción del ángulo centroide-M-centroide en metallocenos con base de circonio. Los metallocenos del presente invento presentan una estructura muy abierta que permite incorporar fácilmente al comonomero sustituyentes de mayor tamaño como el hexeno en la fabricación de poliolefina. De este modo, se puede fabricar PEBDL con densidades de aproximadamente 0,9 g/cc o inferiores a una temperatura de polimerización comercialmente aceptable en un proceso en suspensión. Hasta el momento no se ha podido fabricar PEBDL con unas densidades tan bajas con metallocenos en un ángulo centroide-Zr-centroide (>125°) con estructura cerrada y base de cromo en un proceso en suspensión en bucle. En el proceso se deben emplear concentraciones menores de comonomero, hecho que reduce la probabilidad de que se produzcan incrustaciones en el reactor y evita una utilización excesiva de comonomero, un producto caro.

Preferiblemente, Cp es un ciclopentadienilo sustituyente en el que cada R representa independientemente XR*₃, donde X es carbono o silicio y cada R* representa independientemente un hidrógeno o hidrocarbilo con entre 1 y 20 átomos de carbono. De forma todavía más preferible, el ciclopentadienilo se sustituye por Ph₂CH, Me₃C, Me₃Si, Me, Me y Me₃C, Me y SiMe₃, Me y Ph o Me y CH₃-CH-CH₃.

Preferiblemente, cada R' representa independientemente YR'''₃, donde Y es carbono o silicio, y cada R''' representa independientemente un hidrógeno o hidrocarbilo con entre 1 y 20 átomos de carbono.

Por lo general, el puente estructural R'' es un alquilideno con entre 1 y 20 átomos de carbono, siloxano, silicio o germanio de dialquilo, alquifosfina o alquilamina, preferentemente Me-C-Me, Ph-C-Ph, -CH₂-, Et-C-Et, Me-Si-Me, Ph-Si-Ph o Et-Si-Et.

Preferiblemente, el metal M es circonio o hafnio y cada Q es, preferentemente, cloro.

Para maximizar la incorporación de comonomero, es preferible que el ángulo centroide-M-centroide no supere los 119°.

Uno de los aspectos del presente invento proporciona un proceso para la preparación de una poliolefina de baja densidad lineal que incluye la reacción de un monómero de olefina con hidrógeno y un comonomero de α-olefina en una suspensión en presencia de un catalizador que incluye (i) el catalizador metalocénico y (ii) un cocatalizador que contiene boro o aluminio, y el catalizador se encuentra en un soporte inerte. Preferiblemente, el comonomero es hexeno, normalmente en una cantidad que oscila entre el 2% y el 10% del peso total de la mezcla objeto de reacción y, preferentemente, entre el 2% y el 5%.

Los cocatalizadores indicados que contienen aluminio son incluyen un alumoxano, un alquilaluminio y/o un ácido de Lewis.

Los alumoxanos que se pueden utilizar en el proceso del presente invento son elementos bien conocidos y, preferiblemente, incluyen alumoxanos de alquilo cíclicos y/o lineales oligoméricos. La primera de las fórmulas siguientes representa los alumoxanos lineales oligoméricos, mientras que la segunda representa los alumoxanos cíclicos oligoméricos:



En estas fórmulas, n se encuentra dentro del intervalo comprendido entre 1 y 40 y, preferiblemente, entre 10 y 20, m se encuentra dentro del intervalo comprendido entre 3 y 40, preferiblemente, entre 3 y 20, y R es un grupo alquilo C₁-C₈ y, preferiblemente, metilo. Por lo general, en la preparación de alumoxanos a partir de, por ejemplo, trimetilo de aluminio y agua, se obtiene una mezcla de compuestos lineales y cíclicos.

Los catalizadores indicados que contienen boro pueden incluir un boronato de trifenilcarbenio como tetraquis-pentafluorofenil-borato-trifenilcarbenio, como se describe en la solicitud de patente EP-A-0427696, o bien aquellos cuya fórmula general es [L'-H]⁺ [B AR₁ Ar₂ X₃ X₄]⁻, como se describe en la solicitud de patente EP-A-0277004 (de la página 6, línea 30, a la página 7, línea 7).

El sistema catalizador se utiliza en un proceso en suspensión, que es heterogéneo. En un proceso en suspensión, resulta necesario inmovilizar el sistema catalizador en un soporte inerte, en particular, un soporte sólido poroso como talco, óxidos inorgánicos y materiales de soporte resinosos, como poliolefinas. Preferiblemente, el material de soporte es un óxido inorgánico en su forma finalmente dividida.

Los materiales óxidos inorgánicos adecuados cuyo uso está indicado para el presente invento incluyen los óxidos metálicos de los grupos 2a, 3a, 4a o 4b, como dióxido de silicio, óxido de aluminio y mezclas de estas sustancias. Otros óxidos inorgánicos que se pueden utilizar por separado o combinados con el dióxido de silicio o el óxido de aluminio son la magnesia, el óxido de titanio, el dióxido de circonio y similares. Sin embargo, se pueden emplear otros materiales de soporte adecuados, como por ejemplo, poliolefinas funcionalizadas finamente divididas, como el polietileno finamente dividido.

Preferiblemente, el soporte es un dióxido de silicio con un área de superficie de entre 200 y 900 m²/g y un volumen de los espacios vacíos de entre 0,5 y 4 ml/g.

La cantidad de alumoxano y metalocenos empleada de forma efectiva en la preparación del catalizador del soporte sólido puede presentar grandes diferencias dentro de un amplio intervalo. Preferiblemente, la ratio molar entre el aluminio y el metal de transición se encuentra en el rango comprendido entre una ratio de 1:1 y una ratio de 100:1, preferiblemente en el rango comprendido entre las razones de 5:1 y 50:1.

El orden de la adición de los metalocenos y el alumoxano al material de soporte también puede presentar diferencias. De conformidad con una forma de realización preferente del presente invento, se añade alumoxano disuelto en un disolvente de hidrocarburo inerte adecuado al material de soporte suspendido en el mismo líquido de hidrocarburo o bien en otro que resulte adecuado y, luego, una mezcla del componente catalizador metalocénico se añade a la suspensión.

Los disolventes más indicados incluyen aceites minerales y los distintos hidrocarburos que se encuentran en estado líquido a la temperatura de reacción y que no reaccionan con cada uno de los ingredientes. Algunos ejemplos de disolventes útiles para el presente invento incluyen alcanos como el pentano, el isopentano, el hexano, el heptano, el octano y el nonano, cicloalcanos como el ciclopentano y el ciclohexano, y compuestos aromáticos como el benceno, el tolueno, el etilbenceno y el dietilbenceno.

Preferiblemente, el material de soporte se suspende en tolueno y el metaloceno y el alumoxano se disuelven en tolueno con anterioridad a la adición al material de soporte.

Cuando la reacción se lleva a cabo en una suspensión mediante, por ejemplo, isobutano, se puede utilizar una temperatura de reacción que se encuentre en el intervalo comprendido entre los 70°C y los 110°C.

Un polietileno de baja densidad lineal se puede obtener a partir del proceso con una densidad por debajo de 0,93 g/cc y, preferiblemente, una densidad que se encuentre en el rango comprendido entre 0,90 y 0,92 g/cc. Preferentemente, el polietileno presenta una distribución del peso molecular que se encuentra en el rango comprendido entre 2 y 4,5, preferiblemente alrededor de 3 y, de forma todavía más preferente, presenta parcialmente ramificaciones en cadena larga para facilitar el procesamiento.

A continuación se describirá el presente invento con mayor detalle sólo mediante el uso de ejemplos y haciendo referencia a los siguientes ejemplos y a los dibujos adjuntos, en los que:

La figura 1 muestra ángulos centroide-M-centroide para algunos metalocenos.

45 Descripción detallada del invento

Ejemplo 1

Preparación del catalizador

Me₂CCpFluZrCl₂ se preparó de conformidad con el método de Razavi y Ferrara publicado en *Journal of Organometallic Chemistry*, 435 (1992), páginas de la 299 a la 310.

El soporte utilizado en un dióxido de silicio presenta un volumen de los espacios vacíos total de 4,22 ml/g y un área de superficie de 322 m²/g. Este dióxido de silicio se somete a otra fase de preparación al secarlo en alto vacío en una línea de Schlenk durante tres horas para eliminar el agua físicamente absorbida. 5 g de este dióxido de silicio se suspendieron en 50 ml de tolueno y se colocaron en un matraz de fondo redondo equipado con un agitador magnético, una entrada de nitrógeno y un embudo cuentagotas.

Una cantidad de 0,31 g de metaloceno se hace reaccionar con 25 ml de metilalumoxano (un porcentaje del 30% del peso de MAO en tolueno) a una temperatura de 25°C durante 10 minutos para conseguir una mezcla de solución del correspondiente catión metalocénico y el oligómero de metilalumoxano aniónico.

Entonces, la solución resultante formada por el catión metalocénico y el oligómero de metilalumoxano aniónico se añade al soporte en una atmósfera de nitrógeno a través del embudo cuentagotas que, inmediatamente después, se sustituye por un refrigerante de reflujo. La mezcla se calienta a 110°C durante 90 minutos. A continuación, la mezcla de reacción se enfría a la temperatura ambiente, se filtra mediante nitrógeno y se lava con tolueno. Finalmente, el catalizador resultante se lava con pentano y se seca en un vacío ligero.

ES 2 281 967 T3

Ejemplos del 2 al 7

Procedimientos de polimerización a escala de banco y resultados

5 Cada polimerización se llevó a cabo como se describe en las tablas siguientes en un reactor de tipo autoclave de 4 litros. En todos los casos se utilizó una temperatura de polimerización de 80°C y 2 litros de isobutano como disolvente. En cada caso, el catalizador se preparó de conformidad con el método indicado.

10 Como resultará evidente de cada uno de los ejemplos 2a, 2b, 2c y 3, como se establece en las tablas de la 1 a la 4, respectivamente, se pueden obtener productos de polietileno de baja densidad de conformidad con el presente invento, en especial en presencia del comonomero de hexeno. Asimismo, también resultan evidentes los elevados pesos moleculares. Esto contrasta con los resultados de los ejemplos comparativos del 4 al 7, en los que se obtuvieron densidades más elevadas.

15

(Tabla pasa a página siguiente)

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabla 1: Polimerización con Ph₂CCpFluZrCl₂/SiO₂ ASAHI', H121c.MAO* (ejemplo 2a)

Influencia de la ratio de peso del hexeno/etileno en la densidad de los gránulos

Entrada	Ratio del % de peso C6/C2	Fabric./hora (gPE/gCat/h)	MI ₂ (g/10min)	HLMI (g/10min)	RC	Densidad (g/cc)	Mn (kDa)	Mw (kDa)	Mz (kDa)	D	D'
1	0,00	820	0,06	2,09	37	0,942					
2	0,41	1.620	Demasiado bajo	0,32	/	0,914					
3	0,61	2.540	Demasiado bajo	0,17	/	0,918	76	336	958	4,4	2,9
4	0,81	2.130	Demasiado bajo	0,36	/	0,912	81	307	902	3,8	2,9
5(1)	1,22	700	0,06	2,74	44	0,908					

Monómero: etileno en un 6% del peso; (1): etileno en un 4% del peso
Hidrógeno: 0,25 N1

Leyenda: MI₂ = índice de fusión; Mn = número que expresa el peso molecular medio; Mw = peso que expresa el peso molecular medio; D = Mw/Mn; D' = Mz/Mw; RC = ratio de corte (HLMI/MI₂)

* Fabricado según el método de Razavi y Atwood, *J. Organometallic Chem.* 459 (1993), 117-123.

Tabla 2: Polimerización con Ph₂CCpFluZrCl₂/SiO₂ ASAHI', H121c.MAO* (ejemplo 2b)
Influencia de la ratio de peso del hexeno/etileno en la densidad de los gránulos

Entrada	Etileno (% de peso)	Hidrógeno (N1)	1-hexeno (% de peso)	Ratio del % de peso	Fabric./hora (gPE/gCat/h)	MI ₂ (g/10min)	HLMI (g/10min)	RC (g/cc)	Densidad (g/cc)
C6/C2									
1	6	0,25	2,44	0,41	1.560	11,29	Demasiado bajo	/	0,923
2	4	0,25	4,88	1,22	880	80,00	Demasiado bajo	/	0,918

* Fabricado según el método de Razavi y Atwood, J. Organometallic Chem. 459 (1993), 117-123.

Tabla 3: Polimerización con Ph₂CCpFluZrCl₂/SiO₂ ASAHI H121c.MAO* (ejemplo 2c)

Influencia del contenido de hidrógeno en el índice de fusión

Entrada	Hidrógeno	Fabric./hora (gPE/gCat/h)	MI ₂ (g/10min)	HLMI (g/10min)	RC	Densidad (g/cc)	Mn (kDa)	Mw (kDa)	Mz (kDa)	D	D'
1	0,00	880	Demasiado bajo	Demasiado bajo	/	0,913					
2	0,25	1.620	Demasiado bajo	Demasiado bajo	/	0,914					
3	1,00	1.200	0,27	9,91	36	0,918	39	131	444	3,4	3,4

Ratio de peso C6/C2: 0,41

Leyenda: MI₂ = índice de fusión; Mn = número que expresa el peso molecular medio; Mw = peso que expresa el peso molecular medio; D = Mw/Mn; D' = Mz/Mn; RC = Ratio de corte (HLMI/MI₂)

* Fabricado según el método de Razavi y Atwood, J. Organometallic Chem. 497 (1995), 105-111.

Tabla 4: Polimerización con $\text{Me}_2\text{C}(\text{3tBuCp})\text{FluZrCl}_2/\text{SiO}_2$ ASAHI H121c.MAO* (ejemplo 3)

Entrada	Etileno (% de peso)	Hidrógeno (NL)	Ratio de peso C6/C2	% Fabric./hora	MI ₂ (g/10min)	HLMI (g/10min)	Densidad (g/cc)
1	6	0,25	0,00	990	Demasiado bajo	Demasiado	0,930
2	6	0,25	0,41*	2.670	Demasiado bajo	0,06	0,917
3	6	0,25	0,41	3.280	Demasiado bajo	0,13	0,920
4	6	0,25	0,61*	2.600	Demasiado bajo	0,03	0,913
5	6	0,25	0,61	3.550	Demasiado bajo	0,01	0,913
6	6	0,25	0,81	2.770	Demasiado bajo	0,16	0,913
7	4	0,25	1,22*	1.550	Demasiado bajo	1,20	0,910
8	3	0,25	1,62*	1.410	Demasiado bajo	1,60	0,907

(*): sin prepolimerización.

* Fabricado según el método de Razavi y Atwood, *J. Organometallic Chem.* 520 (1996), 115-120.

Tabla 5: Polymerización con Et(THI)₂ZrCl₂/SiO₂ MAO (ejemplo 4 - comparativa)

Entrada	Etileno (% de peso)	Hidrógeno (Nl)	1-hexeno (% de peso)	Ratio del Fabric./hora	MI ₂ (g/10min)	HIMI (g/10min)	RC	Densidad (g/cc)
1	6	0,25	0	9.175	Demasiado	0,06	/	0,946
2	6	0,25	2,44	23.000	0,09	6,89	77	0,933
3	6	0,25	3,66	14.817	0,04	3,85	89	<0,930

C6/C2

bajo

Tabla 6: Polimerización con Et(Ind)₂ZrCl₂/SiO₂ MAO (ejemplo 5 - comparativa)

Entrada	Etileno (% de peso)	Hidrógeno (NL)	1-hexeno (% de peso)	Ratio del C6/C2	Fabric./hora (gPE/gCat/h)	MI ₂ (g/10min)	HLM1 (g/10min)	RC	Densidad (g/cc)
1	6	0,25	0,00	0,00	3.430	0,55	28,2	51	0,951
2	6	0,25	0,61	0,10	6.040	0,87	47,5	55	0,942
3	6	0,25	1,22	0,20	7.700	0,05	5,49	122	0,938
4	6	0,25	2,44	0,41	10.280	0,03	4,49	140	0,932
5	6	0,25	3,66	0,61	10.020	0,27	17,97	67	<0,930
6	6	0,25	4,88	0,81	5.600	1,54	73,93	48	<0,930

Tabla 7: Polimerización con (nBuCp)₂ZrCl₂/SiO₂ MAO (ejemplo 6 - comparativa)

Entrada	Etileno (% de peso)	Hidrógeno (Nl)	1-hexeno (% de peso)	Ratio del Fabric./hora	MI ₂ (g/10min)	HLMI (g/10min)	RC	Densidad (g/cc)
				% de peso C6/C2				
1	6	0,25	0,00	4.506	0,58	11,43	20	0,956
2	6	0,25	0,30	4.400	1,66	28,08	17	0,947
3	6	0,25	1,22	6.480	1,89	30,60	16	0,944
4	6	0,25	2,44	7.050	2,05	32,54	16	0,936
5	6	0,25	3,66	6.800	2,36	37,97	16	0,933
6	6	0,25	4,88	6.720	2,67	44,72	17	0,930

Tabla 8: Polimerización con (iBuCp)₂ZrCl₂/SiO₂ MAO (ejemplo 7 - comparativa)

Entrada	Etileno (% de peso)	Hidrógeno (Nl)	1-hexeno (% de peso)	Ratio del Fabric./hora	MI ₂ (g/10min)	HLMI (g/10min)	RC	Densidad (g/cc)
				% de peso	(gPE/gCat/h)			
				C6/C2				
1	6	0,25	0,00	7.900	3,07	54,38	18	0,955
2	6	0,25	1,22	8.840	4,290	69,37	16	0,943
3	6	0,25	2,44	12.520	4,43	69,80	16	0,938
4	6	0,25	3,66	10.600	4,71	97,57	21	0,934
5	6	0,25	4,88	7.200	5,16	86,33	17	0,935

Ejemplos del 8 al 11

Procedimientos de polimerización a escala de planta piloto y resultados

- 5 El catalizador metalocénico con soporte del ejemplo 2 se utilizó a escala de planta piloto en un reactor de bucle de 70 litros en las condiciones que se recogen en la tabla 9. Dicha tabla también muestra los resultados de estos ejemplos a escala de planta a piloto, que confirman los resultados anteriores a escala de banco.

TABLA 9

Ejemplo	8	9	10	11
TIPO DE CATALIZADOR	(Ph)2 C Cp Flu (ZrCl2/SiO2) .MAO	(Ph)2 C Cp Flu (ZrCl2/SiO2) .MAO	(Ph)2 C Cp Flu (ZrCl2/SiO2) .MAO	(Ph)2 C Cp Flu (ZrCl2/SiO2) .MAO
COND. FUNC. DEL BUCLE				
Temperatura (° C)	85	85	85	80
Alquilo (TIBAL) (ppm/iC4)	250	250	250	250
Antiincrustante (ppm/iC4)	4	4	4	4
C2- (kg/h)	7	8,5	7,5	7
C6- (cc/h)	650	1.049	1.033	1.467
H2 (Nl/h)	5	5	5	5
IC4 (kg/h)	26	26	26	26
FINAL DESCARGA GASEOSA				
2- (% del peso)	5,6	6,7	6,0	6,4
C6- (% del peso)	0,88	1,38	1,23	2,07
H2 (% de mol)	0,024	0,028	0,029	0,031
C6-/C2- ratio	0,16	0,21	0,21	0,32
H2/C2- ratio	0,004	0,004	0,005	0,005

TABLA 9 (continuación)

Ejemplo	8	9	10	11
TIPO DE CATALIZADOR	(Ph)2 C Cp Flu (ZrCl2/SiO2) .MAO	(Ph)2 C Cp Flu (ZrCl2/SiO2) .MAO	(Ph)2 C Cp Flu (ZrCl2/SiO2) .MAO	(Ph)2 C Cp Flu (ZrCl2/SiO2) .MAO
GRÁNULO FINAL				
HLMI (g/10')	0,66	0,53	0,97	1,24
MI ₂ (g/10')	****	****	****	****
MI ₅ (g/10')	****	****	****	****
RC2	****	****	****	****
Densidad (g/cc)	0,918	0,917	0,914	0,912
Densidad aparente (g/cc)	0,37	0,37	0,37	0,37

REIVINDICACIONES

1. El uso de un sistema catalizador que incluye un componente catalizador metalocénico con una fórmula general $R''(CpR_m)(Cp'R'_n)MQ_2$ en un soporte inerte en la fabricación en fase de suspensión de poliolefina de baja densidad lineal, donde Cp es un grupo ciclopentadienilo; Cp' es un anillo de fluorenilo sustituido o no sustituido; R'' es un puente estructural que confiere estereorigidez al componente; cada R representa independientemente un hidrógeno o hidrocarbilo con entre 1 y 20 átomos de carbono en el que $0 \leq m \leq 4$; cada R' representa independientemente un hidrocarbilo con entre 1 y 20 átomos de carbono en el que $0 \leq n \leq 8$; M es vanadio o un metal de transición del grupo IVB; cada Q es un hidrocarbilo con entre 1 y 20 átomos de carbono o un halógeno; finalmente, el metaloceno presenta un ángulo centroide-M-centroide en el intervalo comprendido entre 105° y 125°.
2. De conformidad con la reivindicación 1, el uso en el que Cp es un ciclopentadienilo sustituido en el que cada R representa independientemente XR^*_3 en el que X es carbono o silicio y cada R* representa independientemente un hidrógeno o hidrocarbilo con entre 1 y 20 átomos de carbono.
3. De conformidad con la reivindicación 2, el uso en el que el ciclopentadienilo se sustituye por Ph_2CH , Me_3C , Me_3Si , Me, Me y Me_3C , Me y $SiMe_3$, Me y Ph o Me y $CH_3-CH-CH_3$.
4. De conformidad con cualquiera de las reivindicaciones de la 1 a la 3, el uso en el que cada R' representa independientemente YR'''_3 en el que Y es carbono o silicio y cada R''' representa independientemente un hidrógeno o hidrocarbilo con entre 1 y 20 átomos de carbono.
5. De conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, el uso en el que R'' es un alquilideno con entre 1 y 20 átomos de carbono, siloxano, silicio o germanio de dialquilo o alquifosfina o alquilamina.
6. De conformidad con la reivindicación 5, el uso en el que R'' es Me-C-Me, Ph-C-Ph, $-CH_2-$, Et-C-Et, Me-Si-Me, Ph-Si-Ph o Et-Si-Et.
7. De conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, el uso en el que M es circonio o hafnio.
8. De conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, el uso en el que cada Q es Cl.
9. De conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, el uso en el que el ángulo centroide-M-centroide no supera los 119°.
10. De conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, el uso en el que la poliolefina es un polietileno.
11. Un proceso para la preparación de una poliolefina de baja densidad lineal, que consta de la reacción de un monómero de olefina con hidrógeno y un comonómero de α -olefina en una suspensión en la presencia de un catalizador formado por (i) un componente catalizador metalocénico tal y como se define en cualquiera de las reivindicaciones de la 1 a la 10 y (ii) un cocatalizador que contiene boro o aluminio, en el que el catalizador se encuentra en un soporte inerte.
12. Un proceso de conformidad con la reivindicación 11 en el que el monómero de olefina es etileno y la poliolefina es polietileno.
13. Un proceso de conformidad con la reivindicación 12 en el que el comonómero incluye 1-hexeno.
14. Un proceso de conformidad con la reivindicación 13 en el que el 1-hexeno está presente en una cantidad que oscila entre el 2% y el 10% del peso total de la mezcla objeto de reacción y, preferiblemente, entre el 2% y el 5%.
15. Un proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones de la 11 a la 15 en el que el cocatalizador incluye un alumoxano, un alquilaluminio, un boronato de trifenilcarbenio y/o un ácido de Lewis.
16. Un proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones de la 11 a la 15 en el que el soporte inerte incluye un soporte de dióxido de silicio.
17. Un proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones de la 11 a la 16 en el que la temperatura oscila entre los 70°C y los 110°C.

Figura 1

