

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 987 200**

51 Int. Cl.:

|                    |           |
|--------------------|-----------|
| <b>C08F 2/34</b>   | (2006.01) |
| <b>C08F 210/02</b> | (2006.01) |
| <b>C08F 210/16</b> | (2006.01) |
| <b>C08F 4/6592</b> | (2006.01) |

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.02.2015 PCT/US2015/015132**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **20.08.2015 WO15123172**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.02.2015 E 15705882 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.03.2024 EP 3105258**

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

30 Prioridad:

11.02.2014 US 201461938472 P  
 11.02.2014 US 201461938466 P  
 18.04.2014 US 201461981291 P  
 28.04.2014 US 201461985151 P  
 01.08.2014 US 201462032383 P  
 05.12.2014 US 201462088196 P  
 05.12.2014 US 201462087914 P  
 05.12.2014 US 201462087911 P  
 05.12.2014 US 201462087905 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**14.11.2024**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BOLLER, TIMOTHY M.;**  
**LUE, CHING-TAI;**  
**RIX, FRANCIS C.;**  
**ZILKER, DANIEL P.;**  
**HARLAN, C. JEFF;**  
**FARLEY, JAMES M.;**  
**HUSSEIN, FATHI D.;**  
**LI, DONGMING y**  
**BEST, STEVEN A.**

74 Agente/Representante:

**DEL VALLE VALIENTE, Sonia**

ES 2 987 200 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Método de producción de polietileno

5 **Antecedentes**

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

Varias composiciones de catalizadores que contienen un único sitio, por ejemplo, los catalizadores de metaloceno se han usado para preparar copolímeros de polietileno, produciendo copolímeros relativamente homogéneos a buenas tasas de polimerización. A diferencia de las composiciones de catalizadores de Ziegler-Natta tradicionales, las composiciones de catalizador de sitio único, tales como catalizadores de metaloceno, son compuestos catalíticos en donde cada molécula de catalizador contiene uno o sólo unos pocos sitios de polimerización. Los catalizadores de sitio único a menudo producen 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, 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 incorporará a menudo comonomero entre las moléculas del copolímero de polietileno a una velocidad relativamente uniforme.

La distribución de la composición (CD) de un copolímero de etileno y alfa-olefina se refiere a la distribución del comonomero, que forma ramificaciones de cadena corta, entre las moléculas que componen el polímero de polietileno. Cuando la cantidad de ramificaciones de cadena corta varía entre las moléculas de polietileno, se dice que la resina tiene una distribución de composición "amplia". Cuando la cantidad de comonomero por 1000 carbonos es similar entre las moléculas de polietileno de diferentes longitudes de cadena, se dice que la distribución de la composición es "estrecha". Generalmente se conoce en la técnica que los valores de MWD y CD de una poliolefina alterarán diferentes atributos de producto.

Para reducir o evitar determinadas descompensaciones entre atributos deseables, 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. Estos sistemas son atractivos tanto desde el punto de vista del coste como de la facilidad de uso.

El documento US-B-6.372.868 se refiere a un método para introducir múltiples catalizadores en un reactor de fase gaseosa o en suspensión que comprende: (a) introducir una o más olefinas y un primer catalizador y un activador en el reactor y permitir que las olefinas polimericen, (b) obtener una poliolefina, (c) introducir un segundo catalizador y un activador opcional en la primera composición de catalizador/activador y posteriormente introducir la combinación en el reactor y permitir que las olefinas polimericen. Se refiere además a un método para introducir múltiples catalizadores en un reactor de fase gaseosa o en suspensión que comprende: (a) introducir una o más olefinas, un primer catalizador y un activador, y un segundo catalizador y un activador opcional en el reactor, en donde todos los catalizadores y activadores se combinan entre sí antes de introducirse en el reactor.

El documento US-A-2002/161141 se refiere a un proceso para polimerizar olefina(s) que comprende a) combinar continuamente una suspensión de componente catalizador con una solución de componente catalizador para formar una composición catalizadora, en donde la suspensión de componente catalizador comprende un componente sólido, opcionalmente al menos un compuesto catalizador y opcionalmente un activador; y b) introducir la composición catalizadora y una o más olefina(s) en un reactor de polimerización en funcionamiento.

El documento US-A-2003/008980 se refiere a un proceso para controlar las propiedades de un polímero que comprende: a) combinar continuamente una suspensión de componente catalizador con una solución de componente catalizador para formar una composición de catalizador; b) combinar la composición catalizadora con una o más olefina(s) en un reactor de polimerización para formar un producto polimérico; c) medir una muestra del producto polimérico para obtener una propiedad del producto inicial; y d) cambiar un parámetro de proceso para obtener una segunda propiedad del producto.

El documento US-B-6.610.799 se refiere a un proceso para polimerización de olefinas en un recipiente de reacción, comprendiendo dicho proceso polimerizar al menos una [alfa]-olefina en una etapa de polimerización que emplea una alimentación de catalizador que comprende 1) una primera composición de catalizador que tiene al menos dos componentes catalíticos activos diferentes que producen un primer conjunto de componentes poliméricos; 2) una segunda composición catalizadora que tiene al menos dos componentes catalíticos activos diferentes que producen esencialmente el mismo conjunto de componentes poliméricos producidos por el catalizador en la alimentación (1) en

las mismas condiciones de polimerización pero estos componentes en una relación diferente a los producidos por la composición catalizadora de la alimentación (1); en donde las cantidades de composiciones catalizadoras (1) y (2) alimentadas al recipiente de reacción se controlan independientemente.

- 5 El documento US-A-2010/249355 se refiere a un método para fabricar una composición de poliolefina según una realización, que incluye alterar la concentración del agente de transferencia de cadenas presente en el reactor para controlar las fracciones HMW (elevado peso molecular, por sus siglas en inglés) y LMW (bajo peso molecular, por sus siglas en inglés) de la composición de poliolefina.

10 **Resumen**

Determinados aspectos se refieren a un sistema y método para producir polietileno, que incluyen la polimerización de etileno en presencia de un sistema catalizador en un reactor para formar polietileno, en donde el sistema catalizador incluye un primer catalizador y un segundo catalizador. Las técnicas incluyen ajustar las condiciones del reactor y una cantidad del segundo catalizador alimentado al reactor para controlar el índice de fluidez (MI), la densidad y el caudal en estado fluido (MFR) del polietileno.

La presente invención proporciona un método para producir polietileno, que comprende:

20 polimerizar etileno en presencia de un sistema catalizador en un reactor para formar polietileno, en donde el sistema catalizador comprende un primer catalizador y un segundo catalizador en donde el primer catalizador se alimenta en una suspensión al reactor de polimerización y el segundo catalizador se añade como catalizador de ajuste a una suspensión que tiene el primer catalizador alimentado al reactor, en donde la relación molar entre el compuesto catalizador en la suspensión de componente catalizador y el compuesto catalizador en la solución de componente catalizador, una vez que la suspensión y la solución se han mezclado para formar la composición catalítica, es de 500:1 a 1:500, en donde el primer catalizador fomenta la polimerización de etileno a una porción de alto peso molecular del polietileno, y el segundo catalizador fomenta la polimerización de etileno a una porción de bajo peso molecular del polietileno; y

30 ajustar las condiciones del reactor y una cantidad del segundo catalizador alimentado al reactor para controlar el índice de fluidez (MI) y la densidad del polietileno basándose en una relación de caudal en estado fluido (MFR) objetivo y una combinación deseada de distribución de pesos moleculares (MWD) y distribución de composiciones (CD) del polietileno.

35 **Breve descripción de los dibujos**

La Fig. 1 es un gráfico representativo de la distribución de pesos moleculares de la poliolefina polimerizada con un sistema de dos catalizadores según las realizaciones descritas en la presente memoria.

40 La Fig. 2 es un esquema de un sistema de reactores en fase gaseosa, que muestra la adición de al menos dos catalizadores, al menos uno de los cuales se añade como un catalizador de ajuste según las realizaciones descritas en la presente memoria.

45 Las Figs. 3A y 3B son gráficos que ilustran los cálculos utilizados para determinar el resultado de CFC según las realizaciones descritas en la presente memoria.

La Fig. 4 es un gráfico de  $(Mw1/Mw2)$  frente a  $(Tw1-Tw2)$  que muestra una región de polímeros.

50 La Fig. 5A es una representación diagramática de técnicas para generar objetivos o recetas, y producir algunos de los polímeros BOCD ilustrativos de la Tabla 1, los enumerados en la Tabla 2a.

La Fig. 5B es una representación diagramática de técnicas para generar objetivos o recetas, y producir algunos de los polímeros BOCD ilustrativos de la Tabla 1, los enumerados en la Tabla 2b.

55 La Fig. 6 es un método ilustrativo 600 para producir polietileno que incluye polietileno que tiene BOCD.

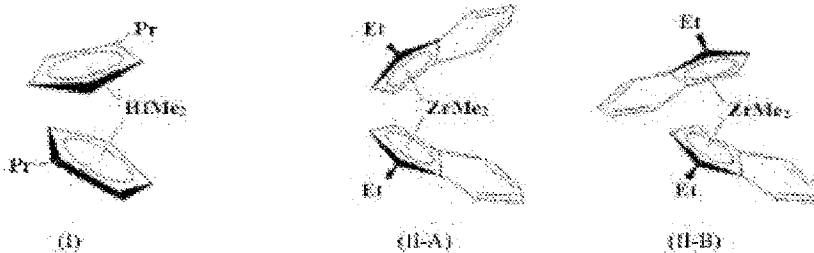
**Descripción detallada**

60 Como se expone más adelante en lo que respecta a la producción de polietileno, la relación del catalizador de ajuste, la temperatura del reactor de polimerización y las concentraciones de hidrógeno y de comonomero en el reactor de polimerización se pueden variar para obtener una gama de MFR con una densidad de polietileno y un MI (I-2) sustancialmente constantes. Las técnicas pueden adaptar ventajosamente una amplia gama de valores de MI con un sistema catalizador dado. Además, en las realizaciones, el control del MI puede estar sustancialmente desacoplado del control del MFR. Para un sistema catalizador alimentado al reactor de polimerización, los valores de MI, MFR, densidad y CD del polímero pueden controlarse variando las condiciones del reactor tales como temperatura, concentración de hidrógeno y concentración de comonomero (por ejemplo, 1-hexeno, buteno, etc.).

Las realizaciones de las presentes técnicas se dirigen a sistemas catalizadores y al control de las condiciones del reactor de polimerización para polimerizar etileno y cualquier comonómero para formar polietileno. Con respecto al polietileno producido en el reactor de polimerización, determinadas realizaciones se adaptan al control independiente de la relación del caudal en estado fluido (MFR) y la composición a partir del índice de fluidez (MI) y la densidad, o viceversa. De hecho, las realizaciones pueden abordar el MI y la densidad a partir de la relación del caudal en estado fluido (MFR) y la relación entre (es decir, la combinación de) los valores de MWD y CD de la composición. Las técnicas abordan interrelaciones entre catalizador, producto de poliolefina y rendimiento del producto de poliolefina. Como apreciará el experto en la materia para la nomenclatura, el MI sin notación es I-2 y la MFR es el cociente  $MI(I-21)/MI(I-2)$ .

Las propiedades y el rendimiento del polietileno pueden hacerse avanzar mediante la combinación de: (1) seleccionar y alimentar un sistema catalizador doble que tenga un primer catalizador ajustado con un segundo catalizador; y (2) condiciones de reactor variables tales como temperatura del reactor, concentración de comonómero, concentración de hidrógeno, etc. Con respecto a algunas realizaciones del sistema catalizador, el primer catalizador es un componente de alto peso molecular y el segundo catalizador (de ajuste) es un componente de bajo peso molecular. En otras palabras, el primer catalizador puede proporcionar principalmente una porción de alto peso molecular del polietileno y el segundo catalizador puede proporcionar principalmente una porción de bajo peso molecular del polietileno.

De este modo, en algunas realizaciones, puede seleccionarse un primer catalizador tal como el metaloceno HfP o el bis(n-propilciclopentadienil)dimetilhafnio, que se muestra como la estructura (I) siguiente, para producir un componente de mayor peso molecular del polímero. El primer catalizador se alimenta en suspensión al reactor de polimerización. Un segundo catalizador tal como el metaloceno EthInd, o entantiómeros meso y rac de di(1-etilindenil)dimetilcirconio, mostrados como las estructuras (II-A) y (II-B) siguientes, pueden seleccionarse para producir un componente de bajo peso molecular del polímero. El segundo catalizador se alimenta como catalizador de ajuste a la suspensión de catalizador que tiene el primer catalizador al reactor de polimerización.



Por supuesto, pueden seleccionarse otros catalizadores de metaloceno (o catalizadores sin metaloceno), como se describe en la presente memoria, y otras configuraciones de sistema catalizador implementadas. Los catalizadores de metaloceno concretos seleccionados pueden depender de las propiedades especificadas del polímero y las aplicaciones corriente abajo deseadas de las resinas poliméricas formadas, tales como películas, moldeo por rotación, moldeo por inyección, aplicaciones de moldeo por soplado, aplicaciones de tuberías, y así sucesivamente. Los catalizadores seleccionados pueden incluir catalizadores que facilitan una buena (alta) o mala (baja) incorporación de comonómero (por ejemplo, 1-hexeno) en el polietileno, tienen una respuesta relativamente alta a la concentración de hidrógeno en el reactor o una respuesta relativamente baja a la concentración de hidrógeno en el reactor, y así sucesivamente.

Utilizando estructuras tales como EthInd como el segundo catalizador ajustado en línea en diversas relaciones sobre la suspensión que alimenta el primer catalizador tal como el primer catalizador de metaloceno HfP, junto con condiciones de reactor variables que incluyen temperatura, concentraciones de componentes en la mezcla de reacción y similares, pueden formarse productos de polietileno beneficiosos. En un ejemplo alternativo, se emplea un ajuste inverso en que la especie de catalizador de LMW EthInd es el primer catalizador y la especie de catalizador de HMW HfP es el segundo catalizador o el catalizador de ajuste. Debe tenerse en cuenta también que, para los diversos catalizadores seleccionados, parte del segundo catalizador puede codepositarse inicialmente con el primer catalizador sobre un soporte común, y la cantidad restante del segundo catalizador se añade como ajuste. Por supuesto, de nuevo, se contemplan otras configuraciones del sistema catalizador. En determinadas realizaciones como se indica, la cantidad de segundo catalizador alimentado (o la relación de catalizador de ajuste) y las condiciones del reactor (por ejemplo, temperatura y concentración de hidrógeno), pueden variarse para dar un intervalo de MFR a la vez que se mantiene la densidad de polietileno y el MI (I-2). Las realizaciones pueden adaptar ventajosamente una amplia gama de MI con el mismo sistema catalizador, por ejemplo, el mismo sistema catalizador doble. De hecho, el control del MI puede estar sustancialmente desacoplado del control de la MFR. Para un sistema catalizador alimentado al reactor de polimerización, los valores de MI, MFR, densidad y CD del polímero pueden controlarse variando las

condiciones del reactor tales como que la mezcla del reactor incluya la temperatura de funcionamiento, concentración de hidrógeno y concentración de comonomero en la mezcla de reacción.

5 En la Tabla 1a ilustrativa siguiente se indican aspectos ilustrativos del control del reactor con respecto a las propiedades del polietileno. Por ejemplo, la relación de peso o relación molar de hidrógeno/etileno (H2/C2) puede ser un botón de ajuste o control o un botón de ajuste "primario" para el ajuste del MI del polietileno. La relación de peso o relación molar de comonomero/etileno (C6/C2) puede ser un botón de ajuste o control o un botón de ajuste "primario" para la densidad del polietileno. La temperatura del reactor y la relación en peso o molar de los dos catalizadores (o la relación de catalizador de ajuste) pueden ser botones de ajuste o control para la MFR del polietileno. Se consideran otros puntos de ajuste y control. Además, se puede especificar y controlar en primer lugar una propiedad primaria. Por ejemplo, la MFR puede seleccionarse como una propiedad primaria del polímero, y considerar un intervalo de valores MFR del polímero para un sistema catalizador dado usado para producir el polímero. En ese enfoque de ejemplo con una gama de valores de MFR como propiedades primarias, se pueden ajustar con precisión otras propiedades del polímero, tales como el MI y la densidad. Además, las técnicas para el control del reactor descritas en la presente memoria, incluidos los factores considerados en la Tabla 1a, pueden aplicarse a (1) el control directo del reactor durante la producción real del polietileno, (2) el desarrollo de objetivos de recetas para las condiciones del reactor usando diversos sistemas (y cantidades) de catalizadores y calidades o productos de polietileno, (3) el desarrollo de productos de polietileno, y así sucesivamente.

20 Tabla 1a. Control del reactor

|          | Temperatura | C6/C2 | H2/C2 | Relación del catalizador |
|----------|-------------|-------|-------|--------------------------|
| MI       |             |       | X     |                          |
| Densidad |             | X     |       |                          |
| MFR      | X           |       |       | X                        |

25 Los intervalos ilustrativos de MFR incluyen de 20 a 40, de 20 a 45, de 20 a 50, de 20 a 60, y así sucesivamente. Los intervalos ilustrativos de MI (gramos/10 minutos) incluyen 0,1 a 4 (por ejemplo, para películas), 5 a 50 o 100 (por ejemplo, para moldeo tal como moldeo rotacional y/o por inyección), etc. Los intervalos ilustrativos de la densidad incluyen 0,915 a 0,935, 0,912 a 0,940, 0,910 a 0,945 y similares.

30 Debe tenerse en cuenta que, si no se adaptan inteligentemente para obtener MWD x CD específicos, los copolímeros de polietileno suelen presentar descompensaciones entre atributos deseables, por ejemplo, mejorar la rigidez a expensas de la tenacidad o mejorar la procesabilidad a expensas de la tenacidad. Se puede obtener el control de estas propiedades en su mayor parte mediante la elección del sistema catalizador. Por tanto, el diseño del catalizador es importante para producir polímeros que son atractivos desde un punto de vista comercial. Debido a las propiedades físicas mejoradas de los polímeros con MWD x CD especialmente adaptadas beneficiosas para productos comercialmente deseables, las realizaciones en la presente memoria abordan la necesidad de técnicas controladas para formar copolímeros de polietileno que tengan MWD x CD específicas.

40 En algunos ejemplos, pueden identificarse y aplicarse conjuntos de condiciones de reactor para fabricar productos de MFR estrecha (poco más de 20) y MFR amplia (por encima de 20) con un único catalizador, tal como el 100 % de HfP. Por ejemplo, se puede usar la temperatura del reactor como una variable de control primario para el ajuste de MFR con el 100 % de HfP. Posteriormente, a la temperatura del reactor elegida para una MFR inicial, se puede añadir un nivel de catalizador de ajuste para aumentar aún más la MFR hasta que se alcance un intervalo de MFR preestablecido. Las concentraciones de componentes en la mezcla de polimerización, tales como concentraciones de hidrógeno y comonomero (por ejemplo, 1-hexeno), pueden ajustarse para objetivos específicos de MI y densidad del polietileno en el intervalo de MFR dado. La cantidad de catalizador de ajuste y los ajustes de concentración del reactor se pueden repetir para diversos niveles de intervalo de MFR y objetivos específicos de MI y densidad. En un ejemplo concreto, un polímero de polietileno que tiene un MI de aproximadamente 1,0 dg/min y una densidad de aproximadamente 0,918 g/cm<sup>3</sup> puede producirse como un punto de unión para cada nivel de MFR. Esto puede ser ventajoso para identificar interrelaciones de rendimiento de catalizador-producto. Además, para cada nivel de la MFR, se pueden observar grados adicionales para intereses en el mercado en particular.

50 Las realizaciones demuestran una tecnología novedosa para controlar independientemente una composición de MFR de un producto de polietileno y/o MWD x CD de su MI y densidad en el entorno de un solo reactor. En consecuencia, algunos productos de polietileno pueden tener una amplia gama de composiciones de MWD x CD y combinaciones de atributos de producto. En algunos ejemplos, algunos de los polímeros de polietileno pueden tener la MI y la densidad nominales iguales o similares pero diferentes MFR y MWD x CD. Otros polímeros de polietileno en los ejemplos tienen el mismo o similar MI (1-2), densidad y MFR, pero son diferentes en MWD x CD. En algunos de los ejemplos, el MI puede variar de 0,1 a 5,0 dg/min, de 0,5 a 1,0 dg/min, y otros intervalos, y la densidad puede variar de 0,912 a 0,940 g/cm<sup>3</sup>, 0,916 a 0,926 g/cm<sup>3</sup> y otros intervalos.

Si bien la discusión en la presente memoria puede centrarse en múltiples catalizadores en un soporte de catalizador e introducirse en un reactor de polimerización, los presentes catalizadores pueden aplicarse en una variedad de configuraciones. Por ejemplo, los catalizadores pueden aplicarse por separado en sistemas de polimerización de un solo reactor o de múltiples reactores. Los múltiples catalizadores pueden aplicarse en un soporte común a un reactor  
5 dado, aplicarse a través de diferentes soportes y/o utilizarse en sistemas de reactores que tienen un único reactor de polimerización o más de un reactor de polimerización, y así sucesivamente. La discusión ahora hace referencia a realizaciones relacionadas con múltiples catalizadores, por ejemplo, un primer catalizador y un segundo catalizador, impregnados sobre un soporte de catalizador para la polimerización de monómero en un polímero.

Se puede usar un soporte de catalizador impregnado con múltiples catalizadores para formar materiales poliméricos con un equilibrio mejorado de propiedades, tales como rigidez, tenacidad, procesabilidad y resistencia al agrietamiento por tensión ambiental. Tal equilibrio de propiedades se puede lograr, por ejemplo, controlando las cantidades y tipos de catalizadores presentes en el soporte. La selección de catalizadores y relaciones puede ajustar la distribución de pesos moleculares (MWD) combinados del polímero producido. La MWD se puede controlar combinando catalizadores  
10 que dan el peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ) deseado y distribuciones de pesos moleculares individuales del polímero producido. Por ejemplo, la MWD típica para polímeros de metaloceno lineales es de 2,5 a 3,5. Los estudios de mezcla indican que sería deseable ensanchar esta distribución empleando mezclas de catalizadores donde cada uno proporciona pesos moleculares promedio diferentes. La relación del  $M_w$  para un componente de bajo peso molecular y un componente de alto peso molecular estaría entre 1:1 y 1:10, o aproximadamente 1:2 y 1:5. De nuevo, cuando se impregna un soporte con múltiples catalizadores, se pueden conseguir nuevos materiales poliméricos con un mejor equilibrio de rigidez, tenacidad y procesabilidad, por ejemplo, controlando las cantidades y tipos de catalizadores presentes en el soporte. La selección adecuada de catalizadores y proporciones puede utilizarse para  
15 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 de composición ortogonal amplia (BOCD). Las MWD, SCBD y LCBD se controlarían combinando catalizadores con el peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ) apropiado, la incorporación de comonómeros y la formación de ramificaciones de cadena larga (LCB) en las condiciones de la polimerización. Los polímeros que tienen una distribución ancha ortogonal de la composición (BOCD) en donde el comonómero se incorpora predominantemente en las cadenas de alto peso molecular puede conducir a propiedades físicas mejoradas, por ejemplo, rigidez, tenacidad, procesabilidad y resistencia al agrietamiento por tensión ambiental (ESCR), entre otras. Debido a las propiedades físicas mejoradas de los polímeros con distribuciones de composición ortogonal necesarias para productos comercialmente deseables, las técnicas controladas para formar copolímeros de polietileno que tengan una amplia distribución ortogonal de la composición pueden ser de utilidad.

Varias composiciones de catalizadores que contienen un único sitio, por ejemplo, los catalizadores de metaloceno se han usado para preparar copolímeros de polietileno, produciendo copolímeros relativamente homogéneos a buenas tasas de polimerización. A diferencia de las composiciones de catalizadores de Ziegler-Natta tradicionales, las composiciones de catalizador de sitio único, tales como catalizadores de metaloceno, son compuestos catalíticos en donde cada molécula de catalizador contiene uno o sólo unos pocos sitios de polimerización. Los catalizadores de  
20 sitio único a menudo producen 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, estos catalizadores a menudo muestran un estrechamiento de la distribución de peso molecular a medida que aumenta la temperatura de reacción, por ejemplo, para aumentar las tasas de producción. Además, un catalizador de sitio único incorporará a menudo comonómero entre las moléculas del copolímero de polietileno a una velocidad relativamente uniforme. La distribución de peso molecular (MWD) y la cantidad de incorporación de comonómeros pueden usarse para determinar una SCBD. Para un copolímero de etileno-alfa-olefina, la ramificación de cadena corta (SCB) en una cadena polimérica se crea normalmente a través de la incorporación de comonómeros durante la polimerización. La distribución de ramificación de cadena corta (SCBD) se refiere a la distribución de ramificaciones de cadena corta dentro de una molécula o entre diferentes moléculas que comprenden el polímero de polietileno. Cuando la cantidad de SCB varía entre las moléculas de polietileno, se dice que la resina tiene una SCBD "amplia". Cuando la cantidad de SCB es similar entre las moléculas de polietileno de diferentes longitudes de cadena, se dice que la SCBD es "estrecha". Se sabe que la SCBD influye en las propiedades de los copolímeros, por ejemplo, rigidez, tenacidad, contenido extraíble, resistencia al agrietamiento por tensión ambiental y sellado térmico, entre otras propiedades. La SCBD de una poliolefina puede medirse fácilmente mediante métodos conocidos en la técnica, por ejemplo, fraccionamiento por aumento de la temperatura de elución (TREF) o fraccionamiento por análisis de cristalización (CRYSTAF). Una MWD y una SCBD de una poliolefina está dictada en gran medida por el tipo de catalizador usado y es a menudo invariable para un sistema de catalizadores dado. Los catalizadores de Ziegler-Natta y los catalizadores a base de cromo producen polímeros con una SCBD amplia, mientras que los catalizadores de metaloceno producen normalmente polímeros con una SCBD estrecha. Se ha observado mucho en la industria que hay paradigmas de compensación entre los diferentes atributos de producto; más notablemente entre rigidez, tenacidad y procesabilidad (S/T/P). Debido a la introducción de metaloceno en los años 1990, algunos de tales paradigmas se han relajado significativamente con manipulaciones cuidadosas de la estructura molecular y la composición en el producto.

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 la presente memoria, un precatalizador es un compuesto catalizador antes de la exposición al activador. Los catalizadores pueden ser cosoportados durante una sola operación, o pueden usarse en una operación de ajuste, en la que se añaden uno o más catalizadores adicionales a catalizadores que están soportados.

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 en las densidades del componente de bajo peso molecular (LMW) y el componente de alto peso molecular (HMW) sería preferiblemente 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 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 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 metallocenos (MCN) para ajustar bien con otros catalizadores.

Además, una variedad de polímeros con diferentes MWD, SCBD y LCBD pueden prepararse a partir de un número limitado de catalizadores. Para ello, los precatalizadores deberían ajustarse bien sobre soportes activadores. Dos parámetros que benefician esto son la solubilidad en los disolventes de alcano y el soporte rápido en la suspensión de catalizador en ruta al reactor. Esto favorece el uso de los MCN para lograr MWD, SCBD y LCBD controladas. Pueden emplearse técnicas para seleccionar catalizadores que puedan utilizarse para generar composiciones de peso molecular específico, incluidos los sistemas de polímeros BOCD.

La Fig. 1 es un gráfico 100 de distribuciones de pesos moleculares para un sistema de dos catalizadores que incluye un primer catalizador que es un catalizador de metaloceno o un catalizador no de metaloceno, y un segundo catalizador que es otro metaloceno, según las realizaciones descritas en la presente memoria. En el gráfico 100, el eje x 102 representa el logaritmo del peso molecular, y el eje y 104 representa la distribución de pesos moleculares, es decir, la cantidad de cada peso molecular que está presente. Cada uno de los catalizadores se puede seleccionar para contribuir a un determinado componente de peso molecular. Por ejemplo, un catalizador de metaloceno, tal como la estructura (II-A) o la estructura (II-B) puede seleccionarse para producir un componente 106 de bajo peso molecular. Otro metaloceno, tal como el catalizador mostrado en la estructura (I), o uno no de metaloceno, puede seleccionarse para producir un componente 108 de mayor peso molecular. Los componentes de peso molecular individual forman una única distribución de pesos moleculares (MWD) 110 para el polímero. Pueden seleccionarse otros catalizadores de metaloceno, como se describe en la presente memoria. Los catalizadores de metaloceno particulares seleccionados pueden depender de las aplicaciones corriente abajo deseadas de las resinas poliméricas formadas, tales como películas, aplicaciones de moldeo por soplado, aplicaciones de tuberías, etc.

Generalmente, el sistema catalizador mixto proporciona un polímero con una mezcla de propiedades beneficiosas como resultado de una combinación cuidadosamente adaptada de distribución de pesos moleculares y la distribución de composición. La capacidad de controlar la distribución de pesos moleculares (MWD) y la distribución de la composición (CD) del sistema es típicamente vital para determinar la procesabilidad y resistencia del polímero resultante.

Estos factores pueden ajustarse controlando la MWD, que, a su vez, pueden ajustarse cambiando la cantidad relativa de la combinación de precatalizadores en el soporte. Esto puede ajustarse durante la formación de los precatalizadores, por ejemplo, soportando los tres, o más catalizadores en un único soporte. En algunas realizaciones, las cantidades relativas de los precatalizadores pueden ajustarse añadiendo uno de los componentes como ajuste a una mezcla catalizadora en ruta hacia el reactor. La retroalimentación de los datos de propiedad de polímero puede usarse para controlar la cantidad de adición de catalizador.

En resumen, determinadas realizaciones proporcionan un sistema de polimerización, un método y un sistema catalizador para producir polietileno. Las técnicas incluyen polimerizar etileno en presencia de un sistema catalizador en un reactor para formar el polietileno, en donde el sistema catalizador tiene un primer catalizador tal como catalizador de metaloceno, y un segundo catalizador tal como otro catalizador de metaloceno o un catalizador no de metaloceno. Las condiciones del reactor y una cantidad del segundo catalizador (o relación del segundo catalizador al primer catalizador) alimentados al reactor se pueden ajustar para controlar el índice de fluidez (MI) (I-2) y la densidad del polietileno basándose en una relación de caudal en estado fluido (MFR) objetivo (I-21/I-2) y una combinación deseada de MWD y CD. Las condiciones del reactor ajustadas pueden ser la temperatura de funcionamiento del reactor, la concentración de comonómero y/o la concentración de hidrógeno en la mezcla de polimerización en el reactor, y similares. Las concentraciones de reactivos pueden ajustarse para cumplir con un objetivo de MI y/o un objetivo de densidad del polietileno, por ejemplo, para un intervalo de MFR dado del polietileno. En algunos ejemplos, el MI (I-2) del polietileno está en un intervalo de 0,5 a 1,0 dg/min y la densidad del polietileno está en un intervalo de 0,916 a 0,926 g/cm<sup>3</sup>.

En algunas realizaciones, el primer catalizador incluye el catalizador de metalloceno HfP, y el segundo catalizador es el metalloceno Eth-Ind. Además, el sistema catalizador puede ser un sistema catalizador soportado común. Además, el segundo catalizador puede añadirse como catalizador de ajuste a una suspensión que tiene el primer catalizador alimentado al reactor. El primer catalizador y el segundo catalizador pueden impregnarse sobre un único soporte.

Además, el primer catalizador fomenta la polimerización del etileno en una porción de alto peso molecular del polietileno, y el segundo catalizador fomenta la polimerización del etileno en una porción de bajo peso molecular del polietileno. De nuevo, una cantidad del segundo catalizador alimentado (o la relación de catalizador de ajuste) al reactor de polimerización se puede ajustar junto con las condiciones del reactor para controlar las propiedades de la poliolefina en una MFR dada, por ejemplo.

Otras realizaciones proporcionan un sistema y método para producir polietileno, que incluyen la polimerización de etileno en presencia de un sistema catalizador en un reactor para formar polietileno, en donde el sistema catalizador comprende un primer catalizador y un segundo catalizador; y ajustar la temperatura del reactor, la concentración de hidrógeno del reactor y una cantidad del segundo catalizador alimentado al reactor para dar un intervalo de relación de caudal en estado fluido (MFR) del polietileno mientras se mantiene la densidad y el índice de fluidez (MI) del polietileno. Una cantidad inicial del segundo catalizador puede codepositarse junto con el primer catalizador antes de alimentarse al reactor. La cantidad ajustada del segundo catalizador alimentado al reactor puede ser la relación de catalizador de ajuste. El primer catalizador fomenta la polimerización del etileno en una porción de alto peso molecular del polietileno, y en donde el segundo catalizador fomenta la polimerización del etileno en una porción de bajo peso molecular del polietileno. En algunas realizaciones, el control del MI está sustancialmente desacoplado del control de la MFR. En realizaciones concretas, la concentración de hidrógeno del reactor como relación de hidrógeno a etileno en el reactor es una variable de control principal para el MI, la relación de comonomero (por ejemplo, 1-hexeno) a etileno en el reactor es una variable de control primario para la densidad y la temperatura del reactor y la cantidad del segundo catalizador alimentado al reactor como relación de catalizador de ajuste son variables de control primarias de la MFR. En algunos ejemplos, la MFR está en el intervalo de 20 a 45, la densidad está en el intervalo de 0,912 a 0,940, y el MI está en el intervalo de 0,1 dg/10 min a 100 dg/10 min.

Otras realizaciones más proporcionan un sistema y método para producir polietileno, que incluyen la polimerización de etileno en presencia de un sistema catalizador en un reactor para formar polietileno, en donde el sistema catalizador comprende un primer catalizador y un segundo catalizador; y ajustar las condiciones del reactor y una cantidad del segundo catalizador alimentado al reactor, para adaptarse a un intervalo de índices de fluidez (MI).

Pueden usarse diversos componentes y sistemas de catalizadores para generar los polímeros y las composiciones de peso molecular descritos. Estas se analizan en las secciones a continuación. La primera sección analiza compuestos catalizadores que pueden usarse en realizaciones, incluyendo el primer y el segundo catalizador de metalloceno, entre otros. La segunda sección analiza la generación de suspensiones de catalizadores que pueden usarse para implementar las técnicas descritas. La tercera sección analiza los soportes que pueden usarse. La cuarta sección analiza los activadores de catalizadores que pueden usarse. La quinta sección analiza las disoluciones de componentes catalizadores que pueden usarse para añadir catalizadores adicionales en sistemas de ajuste. Las polimerizaciones en fase gaseosa pueden usar agentes de control estático o de continuidad, que se analizan en la quinta sección. En la sexta sección se analiza un reactor de polimerización en fase gaseosa con un sistema de alimentación de ajuste. El uso de la composición de catalizadores para controlar las propiedades del producto se analiza en una sexta sección y se analiza un procedimiento de polimerización a modo de ejemplo en la séptima sección. Los ejemplos de la implementación de los procedimientos se analizan en una octava sección.

Compuestos catalíticos

Compuestos catalíticos de metalloceno

Los compuestos catalíticos de metalloceno pueden incluir compuestos de “medio sándwich” y/o “sándwich completo” que tienen uno o más ligandos Cp (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. Como se usa en la presente memoria, toda la referencia a la Tabla periódica de los elementos y grupos de las mismas 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 a menos que se indique lo contrario.

Los ligandos Cp son uno o más anillos o sistema(s) de anillos, al menos una parte del cual incluye sistemas unidos en  $\pi$ , tales como ligandos cicloalcadienilo y análogos heterocíclicos. El(Los) anillo(s) o sistema(s) de anillo típicamente incluyen 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, donde el carbono constituye al menos el 50 % de los miembros del anillo. En una realización ejemplar más particular, el (los) ligando(s) Cp se selecciona(n) 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 metaloceno puede seleccionarse del grupo que consiste en átomos de los Grupos 3 a 12 y átomos del Grupo de los lantánidos en una realización a modo de ejemplo; y se selecciona del grupo que consiste en átomos de los Grupos 3 a 10 en una realización ilustrativa más particular; y se selecciona 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 se selecciona 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 Zr, 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 a modo de ejemplo; y en una realización a modo de ejemplo más particular, puede ser +1, +2, +3, +4, o +5; y en una realización a modo de ejemplo aún más particular puede ser +2, +3 o +4. Los grupos unidos al átomo de metal "M" son tales que los compuestos descritos a continuación en las fórmulas y estructuras son eléctricamente neutros, salvo que se indique lo contrario. El ligando Cp forma al menos un enlace químico con el átomo de metal M para formar el "compuesto catalítico de metaloceno". Los ligandos Cp son distintos de los grupos salientes unidos al compuesto catalítico porque no son altamente susceptibles a reacciones de sustitución/abstracción.

El uno o más compuestos catalizadores de metaloceno puede representarse mediante la estructura (VI):



en la que M es como se ha descrito anteriormente; cada X se une químicamente a M; cada grupo Cp se une químicamente a M; y n es 0 o un número entero de 1 a 4, y 1 o 2 en una realización ilustrativa particular.

Los ligandos representados por CpA y CpB en la estructura (VI) pueden ser los mismos o diferentes ligandos de ciclopentadienilo o ligandos isolobales al ciclopentadienilo, cualquiera o ambos de los cuales pueden contener heteroátomos y cualquiera o ambos de los cuales pueden estar sustituidos por un grupo R. En al menos una realización específica, CpA y CpB se seleccionan independientemente del grupo que consiste en ciclopentadienilo, indenilo, tetrahidroindenilo, fluorenilo y derivados sustituidos de cada uno.

Independientemente, cada CpA y CpB de estructura (VI) puede estar no sustituido o sustituido con uno cualquiera o una combinación de grupos sustituyentes R. Los ejemplos no limitativos de grupos sustituyentes R tal como se usan en la estructura (VI), así como los sustituyentes de anillos en las estructuras analizadas y descritas a continuación, incluyen grupos seleccionados del grupo que consiste en radicales hidrógeno, alquilos, alquenos, alquinos, cicloalquilos, arilos, acilos, aroilos, alcoxis, ariloxis, alquiltioles, dialquilaminas, alquilamidos, alcoxicarbonilos, ariloxicarbonilos, carbomoiolos, alquil- y dialquil-carbomoiolos, aciloxis, acilaminos, aroilaminos y combinaciones de los mismos. Los ejemplos no limitativos más particulares de sustituyentes R de alquilo asociados con estructuras (VI) a (XI) incluyen grupos metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, ciclopentilo, ciclohexilo, bencilo, fenilo, metilfenilo y terc-butilfenilo y similares, incluyendo todos sus isómeros, por ejemplo, butilo terciario, isopropilo y similares. Otros radicales posibles incluyen alquilos y arilos sustituidos tales como, por ejemplo, radicales fluorometilo, fluoroetilo, difluoroetilo, yodopropilo, bromohexilo, clorobencilo, radicales organometaloides sustituidos con hidrocarbilo, incluyendo trimetilsililo, trimetilgermilo, metildietilsililo y similares, y radicales organometaloides sustituidos con halocarbilo, incluyendo tris(trifluorometil)sililo, metilbis(difluorometil)sililo, bromometildimetilgermilo y similares; y radicales de boro disustituidos que incluyen dimetilboro, por ejemplo; y radicales del Grupo 15 disustituidos, incluyendo dimetilamina, dimetilfosfina, difenilamina, metilfenilfosfina, así como radicales del Grupo 16, incluyendo metoxi, etoxi, propoxi, fenoxi, metilsulfuro y etilsulfuro. Otros grupos sustituyentes R incluyen, pero no se limitan a, olefinas tales como sustituyentes olefinicamente insaturados que incluyen ligandos terminados en vinilo tales como, por ejemplo, 3-butenilo, 2-propenilo, 5-hexenilo, y similares. En una realización a modo de ejemplo, al menos dos grupos R (dos grupos R adyacentes en una realización a modo de ejemplo particular) se unen para formar una estructura de anillo que tiene de 3 a 30 átomos seleccionados del grupo que consiste en carbono, nitrógeno, oxígeno, fósforo, silicio, germanio, aluminio, boro y combinaciones de los mismos. Además, un grupo R sustituyente tal como 1-butanilo puede formar una asociación de unión al elemento M.

Cada grupo saliente, o X, en la estructura (VI) anterior y para las estructuras en (VII) a (IX) siguientes se selecciona independientemente del grupo que consiste en: iones halógeno, hidruros, alquilos C1 a C12, alquenos C2 a C12, arilos C6 a C12, alquilarilos C7 a C20, alcoxis C1 a C12, ariloxis C6 a C16, alquilariloxis C7 a C8, fluoroalquilos C1 a C12, fluoroarilos C6 a C12 e hidrocarburos C1 a C12 que contienen heteroátomos y derivados sustituidos de los mismos, en una realización ilustrativa más particular; hidruro, iones halógenos, alquilos C1 a C6, alquenos C2 a C6, alquilarilos C7 a C18, alcoxis C1 a C6, ariloxis C6 a C14, alquilariloxis C7 a C16, alquilcarboxilatos C1 a C6, alquilcarboxilatos fluorados C1 a C6, arilcarboxilatos C6 a C12, alquilarilcarboxilatos C7 a C18, fluoroalquilos C1 a C6, fluoroalquenos C2 a C6 y fluoroalquilarilos C7 a C18 en una realización ilustrativa aún más particular; hidruro, cloruro, fluoruro, metilo, fenilo, fenoxi, benzoxi, tosilo, fluorometilos y fluorofenilos, en una realización a modo de ejemplo aún

- más particular; alquilos C1 a C12, alquenos C2 a C12, arilos C6 a C12, alquilarilos C7 a C20, alquilos C1 a C12 sustituidos, arilos C6 a C12 sustituidos, alquilarilos C7 a C20 sustituidos y alquilos C1 a C12 que contienen heteroátomos, arilos C1 a C12 que contienen heteroátomos y alquilarilos C1 a C12 que contienen heteroátomos, en una realización ilustrativa aún más particular; cloruro, fluoruro, alquilos C1 a C6, alquenos C2 a C6, alquilarilos C7 a C18, alquilos C1 a C6 halogenados, alquenos C2 a C6 halogenados y alquilarilos C7 a C18 halogenados, en una realización ilustrativa aún más particular; cloruro, metilo, etilo, propilo, fenilo, metilfenilo, dimetilfenilo, trimetilfenilo, fluorometilos (mono-, di- y trifluorometilos) y fluorofenilos (mono-, di-, tri-, tetra- y pentafluorofenilos), en una realización ilustrativa aún más particular.
- Otros ejemplos no limitativos de grupos X incluyen amidas, aminas, fosfinas, éteres, carboxilatos, dienos, radicales de hidrocarburos que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, radicales de hidrocarburos fluorados (por ejemplo, -C6F5 (pentafluorofenilo)), alquilcarboxilatos fluorados (por ejemplo, CF3C(O)O-), hidruros, iones halógenos y combinaciones de los mismos. Otros ejemplos de ligandos X incluyen grupos alquilo tales como radicales de ciclobutilo, ciclohexilo, metilo, heptilo, toliilo, trifluorometilo, tetrametilmetileno, pentametileno, metilideno, metiloxilo, etiloxilo, propoxilo, fenoxilo, bis(N-metilamida), dimetilamida, dimetilfosfuro y similares. En una realización a modo de ejemplo, dos o más X forman una parte de un anillo o sistema de anillos condensados. En al menos una realización específica, X puede ser un grupo saliente seleccionado del grupo que consiste en iones cloruro, iones bromuro, alquilos C1 a C10, y alquenos C2 a C12, carboxilatos, acetilacetatos y alcóxidos.
- El compuesto catalizador de metaloceno incluye los de estructura (VI) donde CpA y CpB están unidos con puente entre sí por al menos un grupo en forma de puente (A), de manera que la estructura se representa mediante la estructura (VII):



- Estos compuestos con forma de puente representados por la estructura (VII) se conocen como "metalocenos con forma de puente". Los elementos CpA, Cp B, M, X y n en la estructura (VII) son como se han definido anteriormente para la estructura (VI); donde cada ligando Cp está unido químicamente a M, y (A) se une químicamente a cada Cp. El grupo puente (A) puede incluir grupos hidrocarburo divalentes que contienen al menos un átomo del Grupo 13 a 16, tal como, pero sin limitarse a, al menos uno de un átomo de carbono, oxígeno, nitrógeno, silicio, aluminio, boro, germanio, estaño y combinaciones de los mismos; donde el heteroátomo también puede ser alquilo o arilo C1 a C12 sustituido para satisfacer la valencia neutra. En al menos una realización específica, el grupo con forma de puente (A) también puede incluir grupos R sustituyentes como se ha definido anteriormente (para la estructura (VI)) que incluyen radicales halógeno y hierro. En al menos una realización específica, el grupo con forma de puente (A) puede representarse mediante alquenos C1 a C6, alquenos C1 a C6 sustituidos, oxígeno, azufre, R'2C=, R'2Si=, =Si(R')2Si(R'2)=, R'2Ge=, y R'P=, donde "=" representa dos enlaces químicos, R' se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidruro, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, halocarbilo, halocarbilo sustituido, organometaloide sustituido con hidrocarbilo, organometaloide sustituido con halocarbilo, boro disustituido, átomos del Grupo 15 disustituidos, átomos del Grupo 16 sustituidos y radicales halógeno; y donde dos o más R' pueden unirse para formar un anillo o sistema de anillos. En al menos una realización específica, el compuesto catalizador de metaloceno con forma de puente de estructura (VII) incluye dos o más grupos con forma de puente (A). En una o más realizaciones, (A) puede ser un grupo con forma de puente divalente unido tanto a CpA y CpB seleccionado del grupo que consiste en hidrocarbilos C1 a C20 divalentes e hidrocarbonilos C1 a C20 que contienen heteroátomos, donde los hidrocarbonilos que contienen heteroátomos incluyen de uno a tres heteroátomos.

- El grupo puente (A) puede incluir metileno, etileno, etilideno, propilideno, isopropilideno, difenilmetileno, 1,2-dimetiletileno, 1,2-difeniletileno, 1,1,2,2-tetramiletileno, dimetilsililo, dietilsililo, metil-etilsililo, trifluorometilbutilsililo, bis(trifluorometil)sililo, di(n-butil)sililo, di(n-propil)sililo, di(i-propil)sililo, di(n-hexil)sililo, dicitohexilsililo, difenilsililo, ciclohexilfenilsililo, t-butilciclohexilsililo, di(t-butilfenil)sililo, di(p-tolil)sililo, y los restos correspondientes donde el átomo de Si se reemplaza por un átomo de Ge o un átomo de C; así como dimetilsililo, dietilsililo, dimetilgermilo y dietilgermilo.

- El grupo puente (A) también puede ser cíclico, teniendo, por ejemplo, de 4 a 10 miembros de anillo; en una realización a modo de ejemplo más particular, el grupo puente (A) puede tener de 5 a 7 miembros del anillo. Los miembros de anillo pueden seleccionarse de los elementos mencionados anteriormente, y, en una realización particular, pueden seleccionarse de uno o más de B, C, Si, Ge, N y O. Ejemplos no limitativos de estructuras de anillo que pueden estar presentes como, o como parte de, el resto puente son ciclobutilideno, ciclopentilideno, ciclohexilideno, cicloheptilideno, ciclooctilideno y los anillos correspondientes donde uno o dos átomos de carbono están reemplazados por al menos uno de Si, Ge, N y O. En una o más realizaciones, uno o dos átomos de carbono pueden reemplazarse por al menos uno de Si y Ge. La disposición de unión entre el anillo y los grupos Cp puede ser cis-, trans- o una combinación de las mismas.

- Los grupos puente (A) cíclicos pueden ser saturados o insaturados y/o pueden llevar uno o más sustituyentes y/o pueden fusionarse a una o más de otras estructuras de anillo. Si está presente, el uno o más sustituyentes puede(n) estar, en al menos una realización específica, seleccionado(s) del grupo que consiste en hidrocarbilo (por ejemplo, alquilo, tal como metilo) y halógeno (por ejemplo, F, Cl). Los uno o más grupos Cp a los que pueden fusionarse opcionalmente los restos puente cíclicos anteriores pueden estar saturados o insaturados, y se seleccionan del grupo

que consiste en aquellos que tienen 4 a 10, más particularmente 5, 6, o 7 miembros de anillo (seleccionados del grupo que consiste en C, N, O y S en una realización a modo de ejemplo particular) tal como, por ejemplo, ciclopentilo, ciclohexilo y fenilo. Además, estas estructuras de anillo pueden fusionarse, por ejemplo, en el caso de un grupo naftilo. Además, estas estructuras de anillo (opcionalmente fusionadas) pueden portar uno o más sustituyentes. Ejemplos

5 ilustrativos y no limitativos de estos sustituyentes son grupos hidrocarbilo (particularmente alquilo) y átomos de halógeno. Los ligandos CpA y CpB de estructura (VI) y (VII) pueden ser diferentes entre sí. Los ligandos CpA y CpB de estructura (VI) y (VII) pueden ser iguales. El compuesto catalítico de metalloceno puede incluir compuestos de metalloceno monoligando con puente (por ejemplo, componentes de catalizadores de monociclopentadienilo).

10 Se contempla que los componentes catalizadores de metalloceno analizados y descritos anteriormente incluyen sus isómeros estructurales u ópticos o enantioméricos (mezcla racémica), y, en una realización a modo de ejemplo, puede ser un enantiómero puro. Como se usa en la presente memoria, un único compuesto catalítico de metalloceno sustituido asimétricamente, puenteado, que tiene un isómero racémico y/o meso, no constituye, por sí mismo, al menos

15 La cantidad del componente de metal de transición del uno o más compuestos catalizadores de metalloceno en el sistema de catalizadores puede oscilar entre un mínimo de aproximadamente el 0,2 % en peso, aproximadamente el 3 % en peso, aproximadamente el 0,5 % en peso, o aproximadamente el 0,7 % en peso hasta un máximo de aproximadamente el 1 % en peso, aproximadamente el 2 % en peso, aproximadamente el 2,5 % en peso, aproximadamente el 3 % en peso, aproximadamente el 3,5 % en peso, o aproximadamente el 4 % en peso, basado

20 en el peso total del sistema de catalizadores. Los compuestos catalizadores de metalloceno pueden incluir cualquier combinación de cualquier "realización" analizada y descrita en la presente memoria. Por ejemplo, el compuesto catalizador de metalloceno puede incluir, aunque no de forma limitativa, bis(n-butilciclopentadienil)circonio (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, bis(n-butilciclopentadienil)circonio C12, bis(n-butilciclopentadienil)circonio C12, (n-propilciclopentadienil, tetrametilciclopentadienil)circonio C12, [(pentametifenilNCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH]ZrBn<sub>2</sub>, [(pentametilfenilNCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O]ZrBn<sub>2</sub> o cualquier combinación de los mismos. Se contemplan otros compuestos catalizadores de metalloceno.

25 Aunque los compuestos catalizadores pueden escribirse o mostrarse con grupos salientes de metilo, cloro o fenilo unidos al metal central, puede entenderse que estos grupos pueden ser diferentes sin cambiar el catalizador implicado. Por ejemplo, cada uno de estos ligandos puede ser independientemente un grupo bencilo (Bn), un grupo metilo (Me), un grupo cloro (Cl), un grupo flúor (F) o cualquier número de otros grupos, incluyendo grupos orgánicos o grupos heteroátomo. Además, estos ligandos cambiarán durante la reacción, ya que un precatalizador se convierte en el

30 catalizador activo para la reacción.

#### Átomos del Grupo 15 y compuestos catalizadores no metalocénicos

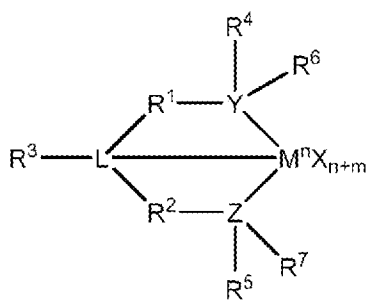
35 El sistema catalítico puede incluir uno o más compuestos catalíticos que contienen metal del Grupo 15. Tal como se usa en la presente memoria, estos se denominan compuestos de catalizador de no metalloceno. El compuesto que contiene metal del Grupo 15 generalmente incluye un átomo de metal del Grupo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

40 En una o más realizaciones, al menos uno de los átomos del grupo 15 también está unido a un átomo del Grupo 15 ó 16 a través de otro grupo que puede ser un grupo hidrocarburo C1 a C20, un grupo que contiene heteroátomos, silicio, germanio, estaño, plomo o fósforo, en donde el átomo del Grupo 15 ó 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.

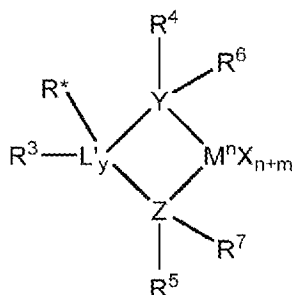
45 Los compuestos metálicos que contienen el Grupo 15 pueden describirse más particularmente con las estructuras (VIII) o (IX):

50

55



(VIII)

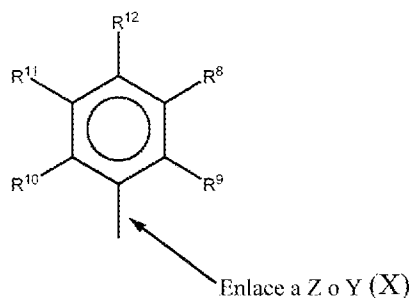


(IX)

- 5 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 heteroátomos 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, tal como el X descrito con respecto a las estructuras (VI) y (VII) anteriores. 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 heteroátomos. 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, que tiene a menudo 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 heteroátomos. R4 y R5 pueden estar interconectados entre sí. R6 y R7 están 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.

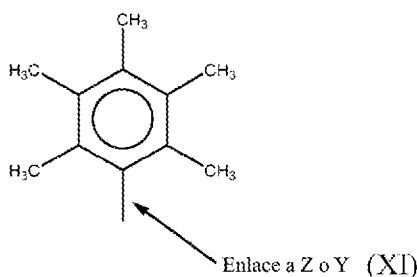
Por "carga formal del ligando YZL o YZL'" se entiende la carga de todo el ligando, sin el metal ni los grupos salientes X. Por "R1 y R2 también pueden estar interconectados" se entiende que R1 y R2 pueden estar directamente unidos entre sí o pueden estar unidos entre sí a través de otros grupos. Por "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. 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 alquilio, radicales dialquilamino, radicales alcoxycarbonilo, radicales ariloxycarbonilo, radicales carbomoilo, radicales alquil- o dialquil-carbamoilo, radicales aciloxilo, radicales acilamino, radicales aroilamino, radicales alquilenos lineales, ramificados o cíclicos, o combinaciones de los mismos. Un grupo aralquilo se define como un grupo arilo sustituido.

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



5 Cuando R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> son como la fórmula VII, R<sup>8</sup> a R<sup>12</sup> son cada uno independientemente hidrógeno, un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>40</sub>, un haluro, un heteroátomo, un grupo que contiene heteroátomos que contiene hasta 40 átomos de carbono. En muchas realizaciones, R<sup>8</sup> a R<sup>12</sup> son un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> 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<sup>9</sup>, R<sup>10</sup> y R<sup>12</sup> son independientemente un grupo metilo, etilo, propilo o butilo (incluyendo todos los isómeros). En otra realización, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup> y R<sup>12</sup> son grupos metilo y R<sup>8</sup> y R<sup>11</sup> son hidrógeno.

10 En una o más realizaciones, R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> son ambos un grupo representado por la siguiente estructura (XI).



15 Cuando R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> siguen la estructura (XI), 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<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> puede ser -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-. R<sup>3</sup> puede ser hidrógeno, y R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> pueden estar ausentes. El compuesto catalizador que contiene un metal del Grupo 15 puede representarse mediante la estructura (IV). En la fórmula IV, Ph representa fenilo.

20 Formas de catalizador

El sistema de catalizadores 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, el primer catalizador de metalloceno 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. En este caso, pueden añadirse uno o más catalizadores en disolución a la suspensión para provocar que cada uno sea soportado.

25 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.

30 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.

35 La razón molar de metal en el activador respecto al metal en el compuesto catalítico en la suspensión puede ser de 1000:1 a 0,5:1, 300:1 a 1:1, o 150:1 a 1:1. La suspensión puede incluir un material de soporte que puede ser cualquier material portador particulado inerte conocido en la técnica, que incluye, pero no se limita a, sílice, sílice pirogénica,

alúmina, arcilla, talco u otros materiales de soporte tales como se describen a continuación. En una realización, la suspensión contiene sílice y un activador, tal como metilaluminoxano (“MAO”), metilaluminoxano modificado (“MMAO”), según se analiza a continuación.

5 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.

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

#### Soporte

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

25 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, titania, circonia, boria, óxido de cinc, magnesia o cualquier combinación de los mismos. Las combinaciones ilustrativas de óxidos inorgánicos pueden incluir, pero no se limitan a, alúmina-sílice, sílice-titania, alúmina-sílice-titania, alúmina-circonia, alúmina-titania y similares. El soporte puede ser o incluir sílice, alúmina o una combinación de los mismos. En una realización descrita en la presente memoria, el soporte es sílice.

30 Los soportes de sílice disponibles comercialmente adecuados 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<sup>®</sup> 1, SIRAL<sup>®</sup> 5, SIRAL<sup>®</sup> 10, SIRAL<sup>®</sup> 20, SIRAL<sup>®</sup> 28M, SIRAL<sup>®</sup> 30, y SIRAL<sup>®</sup> 40, disponible de la empresa SASOL<sup>®</sup>. Generalmente, los soportes de catalizadores que comprenden geles de sílice con activadores, tales como metilaluminoxanos (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.

#### Activador

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

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

55 Los aluminoxanos pueden describirse como compuestos de aluminio oligoméricos que tienen subunidades de -Al(R)-O, donde R es un grupo alquilo. Los ejemplos de aluminoxanos incluyen, pero no se limitan a, metilaluminoxano (“MAO”), metilaluminoxano modificado (“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.

60

65

Como se señaló anteriormente, uno o más compuestos de órgano-aluminio tales como uno o más compuestos de alquilaluminio pueden usarse junto con los aluminóxanos. 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 solución de componente catalizador puede incluir sólo un compuesto catalizador, tal como un metaloceno, 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 debería ser líquida en las condiciones de polimerización y relativamente inerte. En una realización, el líquido utilizado en la solución de compuesto catalítico es diferente del diluyente usado en la suspensión del componente catalizador. En otra realización, el líquido utilizado en la solución de compuesto catalítico es el mismo que el diluyente usado en la solución del componente catalizador.

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

La solución de componente catalizador puede comprender uno cualquiera de los compuestos catalizadores solubles descritos en la sección de catalizadores en la presente memoria. 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 la presente memoria, un agente de control estático es una composición química que, cuando se introduce en un reactor de lecho fluidizado, puede influir o impulsar la carga estática (negativamente, positivamente, o a cero) en el lecho fluidizado. El agente de control estático específico usado puede depender de la naturaleza de la carga estática, y la elección del agente de control estático puede variar dependiendo del polímero que se produce y los compuestos catalíticos de sitio único que se usan.

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

Cualquiera de los agentes de control mencionados anteriormente puede emplearse solo o en combinación 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 que incluyen aditivos de etilenimina útiles en las realizaciones descritas en la presente memoria pueden incluir polietileniminas que tienen la siguiente fórmula general:



en la que n puede ser de aproximadamente 10 a aproximadamente 10.000. Las polietileniminas pueden ser lineales, ramificadas o hiperramificadas (por ejemplo, formando estructuras poliméricas dendríticas o arborescentes). Pueden ser un homopolímero o copolímero de etilenimina o mezclas de los mismos (denominadas polietilenimina(s) a

continuación). Aunque pueden usarse como polietilenimina polímeros lineales representados por la fórmula química -[CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-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.

5 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.

10 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. Son aplicables otros agentes de control estático.

20 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

25 La Fig. 2 es un esquema de un sistema 200 de reactores en fase gaseosa, que muestra la adición de al menos dos catalizadores, al menos uno de los cuales se añade como un catalizador de ajuste. La suspensión de componente catalizador, 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 202 de cat. es un tanque de retención agitado diseñado para mantener homogénea la concentración de sólidos. Se coloca una solución de componente catalizador, preparada mezclando un disolvente y al menos un compuesto catalizador y/o activador, en otro recipiente, que puede denominarse un recipiente 204 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 206 de nucleación, tal como sílice, alúmina, sílice pirogénica o cualquier otra materia particulada a la suspensión y/o la solución en línea o en los recipientes 202 o 204. 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.

40 La suspensión y la disolución del componente catalizador pueden mezclarse en línea. Por ejemplo, la solución y la suspensión pueden mezclarse utilizando una mezcladora 208 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.

50 Cuando se combinan los catalizadores, el activador y el soporte opcional o cocatalizadores adicionales en los disolventes de hidrocarburos inmediatamente antes de un reactor de polimerización, es deseable que la combinación produzca un nuevo catalizador de polimerización en menos de 1 h, menos de 30 min o menos de 15 min. Los tiempos más cortos son más efectivos, ya que el nuevo catalizador está listo antes de introducirse en el reactor, proporcionando el potencial para velocidades de flujo más rápidas.

60 En otra realización, un alquilo aluminio, un alquilo aluminio etoxilado, un aluminóxano, un agente antiestático o un activador de borato, tal como un alquil C1 a C15 aluminio (por ejemplo, tri-isobutil-aluminio, trimetil-aluminio o similares), un alquil C1 a C15 aluminio etoxilado o metilaluminóxano, etilaluminóxano, isobutilaluminóxano, aluminóxano modificado o similares se añaden a la mezcla de la suspensión y la solución en línea. Los alquilos, agentes antiestáticos, activadores de borato y/o aluminóxanos pueden añadirse desde un recipiente 210 de alquilo directamente a la combinación de la solución y la suspensión, o pueden añadirse mediante una corriente portadora de alcano (tal como isopentano, hexano, heptano y u octano) adicional, por ejemplo, desde un recipiente 212 de hidrocarburo. Los alquilos, agentes antiestáticos, activadores de borato y/o aluminóxanos adicionales pueden estar

presentes en hasta aproximadamente 500 ppm, a de aproximadamente 1 a aproximadamente 300 ppm, a de 10 a aproximadamente 300 ppm, o a de aproximadamente 10 a aproximadamente 100 ppm. Las corrientes de portador que pueden usarse incluyen isopentano y/o hexano, entre otros. El portador puede añadirse a la mezcla de la suspensión y la solución, típicamente a una tasa de aproximadamente 0,2 kg/h a aproximadamente 27 kg/h (0,5 a aproximadamente 60 lbs/h). De manera similar, un gas 214 portador, tal como nitrógeno, argón, etano, propano y similares, puede añadirse en línea a la mezcla de la suspensión y la solución. Típicamente, el gas portador puede añadirse a una tasa de aproximadamente 0,4 kg/h a aproximadamente 45 kg/h (de 1 a aproximadamente 100 lb/h), o de aproximadamente 5 kg/h a aproximadamente 23 kg/h (de 1 a aproximadamente 50 lb/h), o de aproximadamente 0,4 kg/h a aproximadamente 11 kg/h (de 1 a aproximadamente 25 lb/h).

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

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

En una realización, se introduce una corriente 226 de gas, tal como gas reinyectado, o gas 224 de recirculación, monómero, nitrógeno u otros materiales en un tubo 228 de soporte que rodea el tubo 220 de inyección. Para ayudar en la formación adecuada de partículas en el reactor 222, puede añadirse directamente un agente 218 de nucleación, tal como sílice pirogénica, al reactor 222.

Cuando se usa un catalizador de metalloceno u otro catalizador similar en el reactor de fase gaseosa, puede añadirse oxígeno o fluorobenceno al reactor 222 directamente o a la corriente 226 de gas para controlar la tasa de polimerización. Por tanto, cuando se usa un catalizador de metalloceno (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 metalloceno en relación con la tasa de polimerización del otro catalizador. Un ejemplo de una combinación de catalizadores de ese tipo es dicloruro de bis (n-propilo ciclopentadienil)circonio y [(2,4,6-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>ZrBn<sub>2</sub>, donde Me es dicloruro de metilo o bis(indenil)circonio y [(2,4,6-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>HfBn<sub>2</sub>, donde Me es metilo. Por ejemplo, si la concentración de oxígeno en la alimentación de nitrógeno se altera desde 0,1 ppm hasta 0,5 ppm, significativamente menos polímero del bisindenil ZrC<sub>12</sub> se producirá y se aumentará la cantidad relativa de polímero producido a partir de [(2,4,6-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>HfBn<sub>2</sub>. El documento WO 1996/009328 describe la adición de agua o dióxido de carbono a los reactores de polimerización en fase gaseosa, por ejemplo, con fines similares. En una realización, la temperatura de contacto de la suspensión y la solución está en el intervalo de desde 0 °C hasta aproximadamente 80 °C, desde aproximadamente 0 °C hasta aproximadamente 60 °C, desde aproximadamente 10 °C hasta aproximadamente 50 °C, y desde aproximadamente 20 °C hasta aproximadamente 40 °C.

El ejemplo anterior no es limitativo, ya que pueden incluirse soluciones y suspensiones adicionales. Por ejemplo, una suspensión puede combinarse con dos o más disoluciones que tengan los mismos o diferentes compuestos catalizadores y/o activadores. De manera similar, la disolución puede combinarse con dos o más suspensiones que tengan cada una los mismos o diferentes soportes, y los mismos o diferentes compuestos catalizadores y/o activadores. De manera similar, dos o más suspensiones combinadas con dos o más disoluciones, preferiblemente en línea, 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

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 MWVD, el MI, la densidad, la MFR, la cantidad relativa de polímero producido por cada catalizador y otras propiedades del polímero producido también puede cambiarse manipulando parámetros del procedimiento. Se puede ajustar cualquier número de parámetros del proceso, incluida la modificación de la concentración de hidrógeno en el sistema de polimerización, el cambio de la cantidad del primer catalizador en el sistema de polimerización, el cambio de la cantidad del segundo catalizador en el sistema de polimerización. Otros parámetros del procedimiento que pueden ajustarse incluyen cambiar la razón relativa del catalizador en el procedimiento de polimerización (y opcionalmente ajustar sus tasas de alimentación individuales para mantener una tasa de producción de polímero estacionaria o constante). Las concentraciones de reactivos en el reactor 222 pueden ajustarse cambiando la cantidad de líquido o gas que se extrae

o purga del proceso, cambiando la cantidad y/o composición de un líquido recuperado y/o un gas recuperado devuelto al proceso de polimerización, en donde el líquido recuperado o el gas recuperado pueden recuperarse del polímero descargado del proceso de polimerización. Otros parámetros de proceso que incluyen 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 relación de etileno a comonomero en el proceso de polimerización, cambiar la relación de activador a metal de transición en la secuencia de activación. Los parámetros dependientes del tiempo pueden ajustarse, tales como cambiar las tasas de alimentación relativas de la suspensión o disolución, cambiar el tiempo de mezclado, la temperatura y/o el grado de mezclado de la suspensión y la disolución en línea, añadir diferentes tipos de compuestos activadores al procedimiento de polimerización, y añadir oxígeno o fluorobenceno u otro veneno para catalizador al procedimiento de polimerización. Cualquier combinación de estos ajustes puede usarse para controlar las propiedades del producto polimérico final.

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

En una realización, una propiedad de producto polimérico se mide en línea y en respuesta se altera la razón de los catalizadores que se combinan. La razón molar del compuesto catalizador en la suspensión de componente catalizador con respecto al compuesto catalizador en la solución de componente catalizador, después de que la suspensión y la solución 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 del Grupo 15 en la suspensión con respecto a un compuesto catalizador de metaloceno ligando en la solución, después de que la suspensión y la solución se hayan mezclado para formar la composición catalizadora, es de 500:1, 100:1, 50:1, 10:1, o 5:1. La propiedad de producto medida puede incluir la viscosidad dinámica de cizalladura, índice de flujo, índice de fluidez, densidad, MWD, contenido de comonomero, y combinaciones de los mismos. 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

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

Los términos “polietileno” y “copolímero de polietileno” se refieren a un polímero que tiene al menos el 50 % en peso de unidades derivadas de etileno. En diversas realizaciones, el polietileno puede tener al menos el 70 % en peso de unidades derivadas de etileno, al menos el 80 % en peso de unidades derivadas de etileno, al menos el 90 % en peso de unidades derivadas de etileno, o al menos el 95 % en peso de unidades derivadas de etileno. Los polímeros de polietileno descritos en la presente memoria son generalmente copolímeros, pero también pueden incluir terpolímeros, que tienen una o más de otras unidades monoméricas. Como se describe en la presente memoria, un polietileno puede incluir, por ejemplo, al menos una o más de otras olefinas o comonomeros. Los comonomeros adecuados pueden contener de 3 a 16 átomos de carbono, de 3 a 12 átomos de carbono, de 4 a 10 átomos de carbono y de 4 a 8 átomos de carbono. Los ejemplos de comonomeros incluyen, pero no se limitan a, propileno, 1-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 Fig. 2, el reactor 222 de lecho fluidizado puede incluir una zona 232 de reacción y una zona 234 de reducción de velocidad. La zona 232 de reacción puede incluir un lecho 236 que incluye partículas de polímero en crecimiento, partículas de polímero formadas y una pequeña cantidad de partículas de catalizador 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 224 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 saliente de la zona 232 de reacción puede hacerse pasar a la zona 234 de reducción de velocidad donde las partículas arrastradas se eliminan, por ejemplo, ralentizando y cayendo a la zona 232 de reacción. Si se desea, las partículas arrastradas y el polvo más finos pueden eliminarse en un sistema 238 de separación, tal como un ciclón y/o filtro de partículas finas. El gas 224 puede hacerse

5 pasar a través de un intercambiador 240 de calor donde puede eliminarse al menos una parte del calor de polimerización. El gas puede entonces comprimirse en un compresor 242 y devolverse a la zona 232 de reacción. Detalles adicionales del reactor y medios para operar el reactor 222 se describen, por ejemplo, en las patentes US-3.709.853; 4.003.712; 4.011.382; 4.302.566; 4.543.399; 4.882.400; 5.352.749; y 5.541.270; el documento EP 0802202; y la patente belga N.º 839.380.

10 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 la estructura (IV) u otros cocatalizadores, tal como se describe en la presente memoria.

15 El gas hidrógeno puede usarse en la polimerización de olefinas para controlar las propiedades finales de la poliolefina, tal como se describe en el "Polypropylene Handbook", en las páginas 76-78 (Hanser Publishers, 1996). Usando determinados sistemas catalizadores, las concentraciones crecientes (presiones parciales) de hidrógeno pueden aumentar el índice de flujo tal como el MI del copolímero de polietileno generado. El MI puede verse influenciado por lo tanto 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.

20 La cantidad de hidrógeno usada en el proceso de polimerización puede ser una cantidad necesaria para lograr el MI deseado del polímero de poliolefina final. Por ejemplo, la razón molar de hidrógeno con respecto a monómero total (H<sub>2</sub>:monómero) puede ser mayor de aproximadamente 0,0001, mayor de aproximadamente 0,0005 o mayor de aproximadamente 0,001. Además, la razón molar de hidrógeno con respecto a monómero total (H<sub>2</sub>:monómero) puede ser de menos de aproximadamente 10, menos de aproximadamente 5, menos de aproximadamente 3, y menos de aproximadamente 0,10. Un intervalo deseable para la relación molar de hidrógeno a monómero puede incluir cualquier combinación de cualquier límite de relación molar superior con cualquier límite de relación molar inferior descrito en la presente memoria. 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 (H<sub>2</sub>:monómero) puede ser de aproximadamente 0,00001:1 a aproximadamente 2:1, de aproximadamente 0,005:1 a aproximadamente 1,5:1, o de aproximadamente 0,0001:1 a aproximadamente 1:1. La una o más presiones del reactor en un proceso de fase gaseosa (ya sea una etapa única o dos o más etapas) pueden variar de 690 kPa (100 psig) a 3448 kPa (500 psig), en el intervalo de 1379 kPa (200 psig) a 2759 kPa (400 psig), o en el intervalo de 1724 kPa (250 psig) a 2414 kPa (350 psig).

45 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 de aproximadamente 29 000 kg/h (65 000 lb/h) a aproximadamente 45 500 kg/h (100 000 lb/h).

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

65 Se pueden usar varias pruebas para comparar resinas de diferentes fuentes, sistemas de catalizadores y fabricantes. Tales pruebas pueden incluir el índice de fluidez, índice de fluidez de alta carga, relación de índice de fluidez, densidad,

hinchamiento, resistencia al agrietamiento por estrés ambiental y muchos otros. Los resultados de las pruebas ejecutadas en resinas realizadas en las realizaciones descritas en la presente memoria se presentan en la sección de ejemplos.

5 El producto de polietileno puede tener una relación de índice de fusión (MIR o I21/I2) que varía desde aproximadamente 10 hasta menos de aproximadamente 300, o, en muchas realizaciones, desde aproximadamente 15 hasta aproximadamente 150. El índice de flujo (FI, HLMI o I21) puede medirse según la norma ASTM D1238 (190 °C, 21,6 kg). El índice de fluidez (MI, I2) puede medirse según la norma ASTM D1238 (a 190 °C, 2,16 kg de peso).

10 La densidad puede determinarse según la norma ASTM D-792. La densidad se expresa como gramos por centímetro cúbico (g/cm<sup>3</sup>) a menos que se indique lo contrario. El polietileno puede tener una densidad que varía entre un mínimo de aproximadamente 0,89 g/cm<sup>3</sup>, aproximadamente 0,90 g/cm<sup>3</sup>, o aproximadamente 0,91 g/cm<sup>3</sup> y un máximo de aproximadamente 0,95 g/cm<sup>3</sup>, aproximadamente 0,96 g/cm<sup>3</sup> o aproximadamente 0,97 g/cm<sup>3</sup>. El polietileno puede tener una densidad aparente, medida según ASTM D1895 método B, de aproximadamente 0,25 g/cm<sup>3</sup> a aproximadamente 0,5 g/cm<sup>3</sup>. Por ejemplo, la densidad aparente del polietileno puede variar desde un mínimo de aproximadamente 0,30 g/cm<sup>3</sup>, aproximadamente 0,32 g/cm<sup>3</sup>, o aproximadamente 0,33 g/cm<sup>3</sup> hasta un máximo de aproximadamente 0,40 g/cm<sup>3</sup>, aproximadamente 0,44 g/cm<sup>3</sup>, o aproximadamente 0,48 g/cm<sup>3</sup>.

20 El polietileno puede ser adecuado para artículos tales como películas, fibras, materiales textiles no tejidos y/o tejidos, artículos extruidos y/o artículos moldeados. Los ejemplos de películas incluyen películas sopladas o fundidas formadas por extrusión en monocapa, coextrusión o laminación útiles como película retráctil, película adhesiva, película estirable, películas de sellado, películas orientadas, envases de aperitivo, bolsas para trabajos pesados, sacos para productos comestibles, envases para alimentos horneados y congelados, envases médicos, revestimientos industriales, membranas, etc. en aplicaciones en contacto con alimentos y sin contacto con alimentos, películas agrícolas y láminas. Ejemplos de fibras incluyen hilado en estado fundido, hilado en solución y operaciones de fibra soplada por fusión para su uso en forma tejida o no tejida para hacer filtros, telas para pañales, productos de higiene, prendas médicas, geotextiles, etc. Los ejemplos de artículos extruidos incluyen tubos, tubos médicos, recubrimientos de alambre y cable, tuberías, geomembranas y revestimientos de estanques. Los ejemplos de artículos moldeados incluyen construcciones 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.

35 En las Tablas 1b, 2a y 2b se presentan los datos, por ejemplo, los polímeros BOCD. En la Tabla 2c se proporcionan los datos para los polímeros convencionales comparativos seleccionados. Se analizan estas tablas con más detalle a lo largo de la siguiente discusión.

40 La Tabla 1b es un resumen de los datos de producción y propiedades con respecto a los polímeros BOCD ilustrativos. Los datos de la Tabla 1b como se generaron pueden ser representativos de una técnica en la que se seleccionan o especifican una MFR objetivo o diferente deseada para diversos polímeros. (Véanse también las Figs. 5A, 5B y 6 para las representaciones gráficas ilustrativas de dicha técnica.) Para alcanzar el objetivo de MFR seleccionada para un polímero determinado, se ajustan o especifican la temperatura del reactor de polimerización y la cantidad de un segundo catalizador (de ajuste) que se alimenta al reactor. Para mantener la misma o similar densidad y MI a lo largo del intervalo de MFR para los diversos polímeros, se pueden ajustar (seleccionarse o especificarse) la cantidad o relación de comonomero a monómero (por ejemplo, 1-hexeno/etileno o buteno/etileno) y la cantidad o relación de hidrógeno al monómero (por ejemplo, hidrógeno/etileno) en la alimentación del reactor o en la mezcla de polimerización en el reactor.

50 Por ejemplo, el polímero A0 se produjo a una temperatura del reactor de 86 °C y sin segundo catalizador o catalizador de ajuste para dar una MFR del polímero de 21. Se reprodujo A0-R el polímero similar. A continuación, el polímero A1 producido a la misma temperatura del reactor de 86 °C pero con la adición de un segundo catalizador o catalizador temporal para proporcionar una MFR más alta de 29. Para mantener la densidad y el MI sustancialmente iguales, se ajustan respectivamente las relaciones de 1-hexeno/etileno e hidrógeno/etileno. Dicha técnica puede repetirse a través de un intervalo de MFR, como se indica en la Tabla 1b. Debe observarse para algunos de los polímeros que, la temperatura del reactor es inferior de 86 °C a 80 °C para proporcionar un aumento de la MFR del polímero. Además, un ajuste puede consistir en cambiar el tipo de comonomero, tal como cambiar de 1-hexeno a buteno. Por supuesto, pueden realizarse otros ajustes con respecto a las variables de funcionamiento y los materiales para una variedad de objetivos MFR sobre la densidad el MI deseados. Por último, la Tabla 1b demuestra que la MFR puede “desacoplarse” del MI.

60 Tabla 1b: Resumen

ES 2 987 200 T3

| Control independiente de MI/MFR  |                  |                |                      |                    |                     |                              |                        |                  |                         |
|--|------------------|----------------|----------------------|--------------------|---------------------|------------------------------|------------------------|------------------|-------------------------|
| Descripción del producto   | Densidad de BTEC | MI(I2) de BTEC | MFR (I21/I2) de BTEC | Tmp ext (grados C) | C2 P-P (MPa) (psia) | Ajuste (Flujo calculado g/h) | C6/C2 (relación molar) | C4/C2 (relación) | H2/C2 (ppm/ % en moles) |
| <b>Conjunto básico</b>   |                  |                |                      |                    |                     |                              |                        |                  |                         |
| A0   | 0,918            | 1,1            | 21                   | 86                 | 1,52 (220)          |                              | 0,0140                 |                  | 7,00                    |
| A0-R   | 0,919            | 1,0            | 22                   | 86                 | 1,52 (220)          |                              | 0,0140                 |                  | 7,00                    |
| A1   | 0,920            | 0,9            | 29                   | 86                 | 1,52 (220)          | 61,7                         | 0,0167                 |                  | 7,50                    |
| A2   | 0,922            | 0,9            | 36                   | 86                 | 1,52 (220)          | 99,6                         | 0,0190                 |                  | 7,93                    |
| B0   | 0,919            | 1,1            | 27                   | 80                 | 1,52 (220)          |                              | 0,0152                 |                  | 7,11                    |
| B1   | 0,919            | 0,9            | 37                   | 80                 | 1,52 (220)          | 40,1                         | 0,0172                 |                  | 7,10                    |
| B2   | 0,922            | 0,9            | 59                   | 80                 | 1,52 (220)          | 72,9                         | 0,0192                 |                  | 6,87                    |
| <b>Desviación del conjunto básico para MI/densidad/Tipo de comonomero diferentes</b> |                  |                |                      |                    |                     |                              |                        |                  |                         |
| A1-b   | 0,917            | 0,8            | 26                   | 86                 | 1,52 (220)          | 44,0                         | 0,0183                 |                  | 7,35                    |
| A1-c   | 0,927            | 0,8            | 26                   | 86                 | 1,52 (220)          | 58,1                         | 0,0130                 |                  | 4,70                    |
| A2-b   | 0,920            | 1,0            | 37                   | 86                 | 1,52 (220)          | 111,5                        |                        | 0,0727           | 8,54                    |
| B1-b   | 0,919            | 0,7            | 37                   | 80                 | 1,52 (220)          | 43,0                         | 0,0175                 |                  | 7,00                    |
| B1-c   | 0,925            | 0,9            | 36                   | 80                 | 1,52 (220)          | 49,9                         | 0,0152                 |                  | 5,03                    |
| B1-d   | 0,921            | 0,8            | 38                   | 80                 | 1,52 (220)          | 125,0                        |                        | 0,0600           | 7,70                    |
| B2-b-A   | 0,930            | 0,5            | 41                   | 80                 | 1,52 (220)          | 129,1                        | 0,0161                 |                  | 3,20                    |
| B2-b-B   | 0,932            | 0,6            | 50                   | 80                 | 1,52 (220)          | 298,9                        | 0,0190                 |                  | 3,21                    |

Tabla 2a: Resumen del análisis Cryo-CFC con mitades iguales para el conjunto básico

| ID de Muestra                        | Conjunto básico |         |         |         |         |         |         |
|--------------------------------------|-----------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
|                                      | A0              | A0-R    | A1      | A2      | B0      | B1      | B2      |
| Densidad (g/cm3)                     | 0,918           | 0,919   | 0,920   | 0,922   | 0,919   | 0,919   | 0,922   |
| I-2 (dg/min)                         | 1,1             | 1,0     | 0,9     | 0,9     | 1,1     | 0,9     | 0,9     |
| MFR (I-21/I-2)                       | 21              | 22      | 29      | 36      | 27      | 37      | 59      |
|                                      |                 |         |         |         |         |         |         |
| $(\log(Mw1)-\log(Mw2)) / (Tw1- Tw2)$ | -0,0166         | -0,0189 | -0,0190 | -0,0196 | -0,0191 | -0,0203 | -0,0222 |
| Mw1 / Mw2                            | 2,04            | 2,17    | 2,74    | 3,27    | 2,94    | 3,73    | 4,53    |
| Tw1 - Tw2 (°C)                       | -18,7           | -17,8   | -23,1   | -26,3   | -24,5   | -28,2   | -29,6   |

Tabla 2b: Resumen del análisis Cryo-CFC con mitades iguales para la ramificación

| ID de Muestra                        | Desviación del conjunto básico |         |         |         |         |         |         |         |
|--------------------------------------|--------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
|                                      | A1-b                           | A1-c    | A2-b    | B1-b    | B1-c    | B1-d    | B2-b-A  | B2-b-B  |
| Densidad (g/cm <sup>3</sup> )        | 0,917                          | 0,927   | 0,920   | 0,919   | 0,925   | 0,921   | 0,930   | 0,932   |
| I-2 (dg/min)                         | 0,8                            | 0,8     | 1,0     | 0,7     | 0,9     | 0,8     | 0,5     | 0,6     |
| MFR (1-21/1-2)                       | 26                             | 26      | 37      | 37      | 36      | 38      | 41      | 50      |
|                                      |                                |         |         |         |         |         |         |         |
| $(\log(Mw1)-\log(Mw2)) / (Tw1- Tw2)$ | -0,0165                        | -0,0219 | -0,0188 | -0,0205 | -0,0230 | -0,0190 | -0,0264 | -0,0279 |
| Mw1 / Mw2                            | 2,62                           | 2,47    | 3,88    | 3,85    | 3,23    | 3,65    | 3,51    | 3,32    |
| Tw1 - Tw2                            | -25,3                          | -18,0   | -31,4   | -28,6   | -22,2   | -29,6   | -20,7   | -18,7   |

Tabla 2c: Resumen del análisis Cryo-CFC con mitades iguales para las muestras comparativas

5

|                                      | Exceed 1018CA | Exceed 1327CA | Enable 2010CH | Enable 2705CH | LL3201.69 | LD071.LR |
|--------------------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|-----------|----------|
| Densidad (g/cm <sup>3</sup> )        | 0,919         | 0,928         | 0,920         | 0,928         | 0,927     | 0,924    |
| I-2 (dg/min)                         | 1,0           | 1,3           | 0,9           | 0,5           | 0,9       | 0,7      |
| MFR (1-21/1-2)                       | 15            | 15            | 32            | 45            | 25        | 65       |
|                                      |               |               |               |               |           |          |
| $(\log(Mw1)-\log(Mw2)) / (Tw1- Tw2)$ | -0,0049       | -0,0032       | 0,0224        | 0,0212        | 0,0114    | 0,0392   |
| Mw1 / Mw2                            | 1,14          | 1,07          | 0,78          | 0,87          | 0,53      | 0,36     |
| Tw1 - Tw2 (°C)                       | -11,4         | -9,1          | -4,9          | -2,8          | -24,1     | -11,3    |

Medición de Tw1, Tw2, Mw1 y Mw2 a partir de CFC

10 Se ha desarrollado una nueva técnica para determinar tanto la información de composición de MWD como de SCBD, usando fraccionamiento cruzado (CFC), para comparar los polímeros experimentales con productos competitivos en el mercado. Los valores Tw1, Tw2, Mw1 y Mw2 pueden obtenerse a partir del archivo de datos CFC como se informa desde el software del instrumento. En la sección de “resumen de la fracción” en el archivo de datos de CFC, cada fracción se enumera por su temperatura de fraccionamiento (Ti) junto con su valor de % en peso normalizado (Wi), % en peso acumulado, es decir, suma de pesos, y diversos momentos de promedios de pesos moleculares (incluyendo Mwi).

15 Las Figs. 3A y 3B son gráficos que representan de manera gráfica los cálculos usados para determinar el resultado de CFC. Se consideran fracciones que tienen datos de MWD. En ambas Figs. 3A y 3B, el eje x 302 representa la temperatura de elución en grados centígrados, mientras que el eje y 304 en la parte derecha representa el valor de la integral 306 de los pesos moleculares que se han eluido. La temperatura 308 a la que se ha eluido el 100 % del material en este ejemplo es de aproximadamente 100 °C. El punto en el que el 50 % del polímero se ha eluido se determina por la integral 306, que se usa para dividir cada uno de los gráficos en una mitad 310 inferior y una mitad 312 superior.

20 Los valores Tw1, Tw2, Mw1 y Mw2 en las Figs. 3A y 3B se obtienen del archivo de datos de CFC como se informa desde el software del instrumento. En la sección de “resumen de la fracción” en el archivo de datos de CFC, cada fracción se enumera por su temperatura de fraccionamiento (Ti) junto con su valor de % en peso normalizado (Wi), % en peso acumulado, es decir, suma de pesos en las Figs. 3A y 3B, y diversos momentos de promedios de pesos moleculares (incluyendo Mwi).

25 Para calcular los valores de Tw1, Tw2, Mw1 y Mw2, los datos en “resumen de la fracción” se dividieron en dos mitades aproximadamente iguales. Promedios de peso de Ti y Mw; para cada mitad se calcularon según la definición convencional de promedio en peso. Las fracciones que no tenían cantidad suficiente (es decir, < 0,5 % en peso) para procesarse para promedios de peso molecular en el archivo de datos original se excluyeron del cálculo de Tw1, Tw2, Mw1 y Mw2.

35

En la Fig. 3A se ilustra la primera parte del proceso. A partir de la sección del resumen de la fracción en el archivo de datos de CFC, se identifica la fracción cuyo % en peso acumulado (es decir, suma de pesos) está más cerca de 50 (por ejemplo, la fracción a 84 °C en la Fig. 3A). Los datos del resumen de la fracción se dividen en dos mitades, por ejemplo,  $T_i \leq 84$  °C como la 1ª mitad y  $T_i > 84$  °C como la 2ª mitad en la Fig. 3A. Se excluyen las fracciones que no tienen promedios de pesos moleculares informados en el archivo de datos original, por ejemplo, excluyendo las fracciones con  $T_i$  entre 25 °C y 40 °C en la Fig. 3A.

En la Fig. 3A, el eje y 310 en la parte izquierda representa el % en peso 312 de la fracción eluida. Usando el procedimiento anterior para dividir las curvas en dos mitades, estos valores se usan para calcular la temperatura de elución promedio en peso para cada mitad usando la fórmula mostrada en la Ecuación 1.

$$T_w = \frac{\sum T_i W_i}{\sum W_i} \quad \text{Ecuación 1}$$

En la Ecuación 1,  $T_i$  representa la temperatura de elución para cada fracción eluida y  $W_i$  representa el % en peso normalizado (cantidad de polímero) de cada fracción eluida. Para el ejemplo mostrado en la Fig. 3A, esto proporciona una temperatura de elución promedio en peso de 64,0 °C para la primera mitad y de 91,7 °C para la segunda mitad.

En la Fig. 3B, el eje 618 en la parte izquierda representa el peso molecular 320 promedio en peso ( $M_{w_i}$ ) de cada fracción eluida. Estos valores se usan para calcular el peso molecular promedio en peso para cada mitad usando la fórmula mostrada en la Ecuación 2.

$$M_w = \frac{\sum M_{w_i} W_i}{\sum W_i} \quad \text{Ecuación 2}$$

En la Ecuación 2,  $M_{w_i}$  representa el peso molecular promedio en peso de cada fracción eluida y  $W_i$  representa el % en peso normalizado (cantidad de polímero) de cada fracción eluida. Para el ejemplo mostrado en la Fig. 3B, este proporciona un peso molecular promedio en peso de aproximadamente 238.000 para la primera mitad, y de 74.000 para la segunda mitad. Los valores calculados usando las técnicas descritas anteriormente pueden usarse para clasificar la MWDxSCBD para polímeros BOCD (Tablas 2a y 2b) y polímeros de control (Tabla 3) como se muestra en la Fig. 4.

La Fig. 4 es un gráfico 400 semi-logarítmico de ( $M_{w1}/M_{w2}$ ) frente a ( $T_{w1}-T_{w2}$ ), que representa una región 406 para los polímeros enumerados en las Tablas 2a y 2b. En el gráfico 400, el eje x 402 representa el valor de la diferencia entre la primera y la segunda temperaturas de elución promedio en peso. El eje y 404 en una escala logarítmica representa la relación del primer peso molecular promedio en peso con respecto al segundo peso molecular promedio en peso. Cada uno de los polímeros en las Tablas 2a y 2b, que también enumeran los valores calculados para los pesos moleculares promedio en peso y las temperaturas de elución promedio en peso, se representan como cayendo en la región 406. En esta realización ilustrada, la región 406 tiene un límite inferior de -15 °C para  $T_{w1}-T_{w2}$  y un límite inferior de 2,0 para  $M_{w1}/M_{w2}$ .

Los polímeros que se encuentran en la región 406 pueden tener una distribución de composición ortogonal amplia. Una BOCD indica que las cadenas poliméricas de menor peso molecular en el polímero tienen una alta densidad, por ejemplo, debido a una falta de ramificación de la cadena corta (SCB), mientras que los segmentos de mayor peso molecular tienen una densidad baja, por ejemplo, debido a mayores cantidades de SCB. Por el contrario, los polímeros convencionales (por ejemplo, ZN-LLDPE) que se encuentran fuera de la región 406 pueden tener generalmente cadenas poliméricas más largas que tienen una mayor densidad que las cadenas poliméricas más cortas. Dichos polímeros convencionales pueden residir generalmente en la parte inferior del gráfico 400.

Como se puede ver, los polímeros más nuevos (Tablas 2a, 2b) se encuentran en la región 406 que indica una MWD y SCBD diferentes en comparación con los polímeros comerciales que se encuentran fuera de la región 406. Por tanto, el uso de la técnica descrita anteriormente puede identificar polímeros que tengan BOCD. Por consiguiente, la técnica puede usarse tanto para seleccionar nuevos polímeros para la distribución como para controlar la producción de polímeros para seleccionar como objetivo ubicaciones particulares en la región 406. Procedimiento de prueba con cromatografía de fraccionamiento cruzado (CFC)

En algunos ejemplos se realizó la cromatografía de fraccionamiento cruzado (CFC) en un instrumento CFC-2 de Polymer Char, Valencia, España. El funcionamiento del instrumento y el posterior procesamiento de datos, por ejemplo, parámetros de suavizado, valores iniciales de ajuste y definición de límites de integración se realizaron según la manera descrita en el Manual del Usuario de CFC provisto del instrumento o de una manera comúnmente usada en la técnica. El instrumento estaba equipado con una columna TREF (acero inoxidable; d.e., 0,95 cm (3/8"); longitud, 15 cm; empaquetamiento, microbolitas de acero inoxidable no poroso) en la primera dimensión y un conjunto de columnas de GPC (columna Mixed B de 3 x PLgel 10 µm de la empresa Polymer Labs, Reino Unido) en la segunda dimensión. Corriente abajo de la columna GPC estaba un detector infrarrojo (IR4 de la empresa Polymer Char) capaz de generar una señal de absorbancia que es proporcional a la concentración de polímero en solución.

La muestra que iba a analizarse se disolvió en orto-diclorobenceno, a una concentración de aproximadamente 5 mg/ml, agitando a 150 °C durante 75 min. Luego se cargó un volumen de 0,5 ml de la solución que contenía 2,5 mg de polímero en el centro de la columna de TREF y se redujo la temperatura de la columna y se estabilizó a ≈120 °C durante 30 min. Luego se enfrió la columna lentamente (0,2 °C/min) hasta 30 °C (para series ambientales) o -15 °C (para series criogénicas) para cristalizar el polímero en el soporte inerte. La baja temperatura se mantuvo durante 10 min antes de inyectar la fracción soluble en la columna de GPC. Todos los análisis GPC se realizaron utilizando disolvente de ortodichlorobenceno a 1 ml/min, una temperatura de columna de 140 °C y en el modo “Inyecciones GPC solapadas”. A continuación, las fracciones posteriores de temperatura más alta se analizaron aumentando la temperatura de columna de TREF a los puntos de ajuste de fracciones de manera gradual, permitiendo que el polímero se disolviera durante 16 min (“tiempo de análisis”), e inyectando el polímero disuelto en la columna de GPC durante 3 min (“tiempo de elución”).

El método de calibración universal se usó para determinar la masa molecular de polímeros de elución. Se usaron trece patrones de poliestireno de distribución de peso molecular estrecha (obtenidos de la empresa Polymer Labs, R.U.) dentro del intervalo de 1,5-8200 kg/mol para generar una curva de calibración universal. Los parámetros de Mark-Houwink se obtuvieron del Apéndice I de “Size Exclusion Chromatography” de S. Mori y H. G. Barth (Springer). Para el poliestireno  $K = 1,38 \times 10^{-4} \text{ dl/g}$  y  $\alpha = 0,7$ ; y para polietileno se usaron  $K = 5,05 \times 10^{-4} \text{ dl/g}$  y  $\alpha = 0,693$ . Las fracciones que tenían una recuperación de % en peso (tal como se informa por el software del instrumento) de menos del 0,5 % no se procesaron para los cálculos de promedios de peso molecular ( $M_n$ ,  $M_w$ , etc.) de las fracciones individuales o de agregados de fracciones.

En las Tablas 3a, 3b, 3c y 3d se presentan los datos de evaluación de la película soplada. Cada una de las Tablas 3a y 3b comparan cada una los polímeros BOCD A0, A1, y B0 frente al polímero convencional Exceed 1018 a baja MFR. Cada una de las Tablas 3c y 3d compara los polímeros BOCD A2, B1, y B2 frente al polímero convencional Enable 1020 a alta MFR.

Tabla 3a: Evaluación de la película soplada del conjunto básico frente a Exceed a baja MFR (Calibre 25,4 µm (1 mil))

|  |                       | Exceed 1018 CA<br>a 25,4 µm<br>(1 milésima) | A0 a 25,4 µm<br>(1 milésima) | A1 a 25,4 µm<br>(1 milésima) | B0 a<br>25,4 µm<br>(1 milésima) |
|--|-----------------------|---|------------------------------|------------------------------|---------------------------------|
| <b>Densidad</b>  | (g/cm <sup>3</sup> )  | 0,919                                       | 0,918                        | 0,920                        | 0,919                           |
| <b>MI (I-2)</b>  | (dg/min)              | 1,0   | 1,1                          | 0,9                          | 1,1                             |
| <b>MFR</b>   | (I-21/I-2)            | 15  | 21                           | 29                           | 27                              |
|  |                       |   |                              |                              |                                 |
| <b>Carga del motor</b>   | ( % )                 | 64,9  | 60,4                         | 54,6                         | 52,9                            |
| <b>E.S.O.</b>  | (g/kW-h)<br>(lb/HP-h) | 5632,65 (9,26)                              | 6332,16<br>(10,41)           | 6551,14<br>(10,77)           | 6964,77<br>(11,45)              |
| <b>Módulo MD</b>   | MPa (psi)             | 169,78 (24,625)                             | 188,2<br>(27,302)            | 212,93<br>(30,883)           | 188,64<br>(27,360)              |
| <b>Módulo TD</b>   | MPa (psi)             | 187,31<br>(27,167)                          | 230,02<br>(33,362)           | 276,12<br>(40,048)           | 221,50<br>(32,126)              |
| <b>Dardo de 26 pulgadas (66,04 cm)</b>                             | (g/µm)<br>(g/mil)     | 13,3 (342)                                  | 20,67 (530)                  | 27,4 (702)                   | 25,3 (649)                      |
|  |                       |   |                              |                              |                                 |
| <b>Modo promedio</b>   | MPa (psi)             | 178,55 (25,896)                             | 209,13<br>(30,332)           | 255,53<br>(35,466)           | 205,07<br>(29,743)              |
| <b>Dardo Cal por. US6255426 Msrd.<br/>Dardo frente a US6255426</b> | (g/µm)<br>(g/mil)     | 19,0 (488)                                  | 11,5 (294)                   | 7,5 (193)                    | 12,2 (312)                      |
|  | (% de dif)            | <b>70 %</b>                                 | <b>180 %</b>                 | <b>364 %</b>                 | <b>208 %</b>                    |

Tabla 3b: Evaluación de la película soplada del conjunto básico frente a Exceed a baja MFR (calibre de 50,8 µm (2 mil))

ES 2 987 200 T3

|   |                       | Exceed 1018 CA a<br>50,8 µm<br>(2 milésimas) | A0 a 50,8 µm<br>(2 milésimas) | A1 a 50,8 µm<br>(2 milésimas) | B0 a 50,8 µm<br>(2 milésimas) |
|---|-----------------------|--|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Densidad  | (g/cm <sup>3</sup> )  | 0,919  | 0,918                         | 0,920                         | 0,919                         |
| MI (I-2)  | (dg/min)              | 1,0  | 1,1                           | 0,9                           | 1,1                           |
| MFR   | (I-21/I-2)            | <b>15</b>                                    | <b>21</b>                     | <b>29</b>                     | <b>27</b>                     |
|   |                       |  |                               |                               |                               |
| Carga del motor   | ( %)                  | 65,1   | 60,7                          | 54,1                          | 53,0                          |
| E.S.O.  | (g/kW-h)<br>(lb/HP-h) | 5596,15 (9,20)                               | 6380,83 (10,49)               | 6587,64 (10,83)               | 6910,03 (11,36)               |
| Módulo MD   | MPa (psi)             | 177,57 (25,755)                              | 194,57 (28,220)               | 217,97 (31,614)               | 213,05 (30,900)               |
| Módulo TD   | MPa (psi)             | 194,31 (28,183)                              | 247,07 (35,834)               | 273,48 (39,665)               | 231,21 (33,534)               |
| Dardo de 26 pulgadas<br>(66,04 cm)                            | (g/µm)<br>(g/mil)     | 24,3 (622)                                   | >25,6 (655)                   | >26,0 (667)                   | >25,9 (664)                   |
|   |                       |  |                               |                               |                               |
| Modo promedio   | MPa (psi)             | 185,95 (26,969)                              | 220,82 (32,027)               | 245,73 (35,640)               | 222,13 (32,217)               |
| Dardo Cal por. US6255426<br>Msrd. Dardo frente a<br>US6255426 | (g/µm)<br>(g/mil)     | 16,6 (426)                                   | 9,79 (251)                    | 7,45 (191)                    | 9,63 (247)                    |
|   | (% de dif)            | <b>146 %</b>                                 | <b>279 %</b>                  | <b>367 %</b>                  | <b>283 %</b>                  |

Tabla 3c: Evaluación de la película soplada del conjunto básico frente a Enable a alta MFR (calibre 25,4 µm (1 mil))

|  |                       | Enable 2010 CH a<br>25,4 µm (1 milésima) | A2 a 25,4 µm<br>(1 milésima) | B1 a 25,4 µm<br>(1 milésima) | B2 a 25,4 µm<br>(1 milésima) |
|--|-----------------------|--|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| Densidad   | (g/cm <sup>3</sup> )  | 0,920                                    | 0,922                        | 0,919                        | 0,922                        |
| MI (I-2)   | (dg/min)              | 0,9                                      | 0,9                          | 0,9                          | 0,9                          |
| MFR  | (I-21/I-2)            | <b>32</b>                                | <b>36</b>                    | <b>37</b>                    | <b>59</b>                    |
|  |                       |  |                              |                              |                              |
| Carga del motor  | ( %)                  | 50,8                                     | 49,4                         | 50,8                         | 45,1                         |
| E.S.O.   | (g/kW-h)<br>(lb/HP-h) | 7147,26 (11,75)                          | 6989,10<br>(11,49)           | 6830,95<br>(11,23)           | 7506,14<br>(12,34)           |
| Módulo MD  | MPa (psi)             | 188,99 (27,410)                          | 242,78<br>(35,212)           | 231,91<br>(33,636)           | 234,04<br>(33,945)           |
| Módulo TD  | MPa (psi)             | 221,86 (32,178)                          | 318,32<br>(46,169)           | 244,38<br>(35,444)           | 342,30<br>(49,647)           |
| Dardo de 26 pulgadas<br>(66,04 cm)                           | (g/µm) (g/mil)        | 7,22 ( <b>185</b> )                      | 28,3 ( <b>725</b> )          | 35,3 ( <b>906</b> )          | 20,8 ( <b>533</b> )          |
|  |                       |  |                              |                              |                              |
| Modo promedio  | MPa (psi)             | 205,42 (29,794)                          | 280,55<br>(40,691)           | 238,14<br>(34,540)           | 288,17<br>(41,796)           |
| Dardo Cal por US6255426<br>Msrd. Dardo frente a<br>US6255426 | (g/µm) (g/mil)        | 12,1 (310)                               | 5,7 (146)                    | 8,0 (206)                    | 5,46 (140)                   |
|  | (% de dif)            | <b>60 %</b>                              | <b>495 %</b>                 | <b>440 %</b>                 | <b>380 %</b>                 |

5 Tabla 3d: Evaluación de la película soplada del conjunto básico frente a Enable a alta MFR (calibre de 50,8 µm (2 mil))

## ES 2 987 200 T3

|   |                       | Enable 2010 CH a<br>50,8 µm (2 milésimas) | A2 a 50,8 µm<br>(2 milésimas) | B1 a 50,8 µm<br>(2 milésimas) | B2 a 50,8 µm<br>(2 milésimas) |
|---|-----------------------|---|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| <b>Densidad</b>   | (g/cm <sup>3</sup> )  | 0,920                                     | 0,922                         | 0,919                         | 0,922                         |
| <b>I-2</b>  | (dg/min)              | 0,9                                       | 0,9                           | 0,9                           | 0,9                           |
| <b>MFR</b>  | (I-21/I-2)            | <b>32</b>                                 | <b>36</b>                     | <b>37</b>                     | <b>59</b>                     |
|   |                       |   |                               |                               |                               |
| <b>Carga del motor</b>  | ( % )                 | 50,8                                      | 49,5                          | 50,8                          |                               |
| <b>E.S.O.</b>   | (g/kW-h)<br>(lb/HP-h) | 7244,58 (11,91)                           | 6983,02<br>(11,48)            | 6855,28<br>(11,27)            |                               |
| <b>Módulo MD</b>  | MPa (psi)             | 188,88 (27,395)                           | 212,88<br>(30,876)            | 210,22<br>(30,490)            |                               |
| <b>Módulo TD</b>  | MPa (psi)             | 210,22 (30,049)                           | 285,33<br>(41,384)            | 266,85<br>(38,703)            |                               |
| <b>Dardo de 26 pulgadas<br/>(66,04 cm)</b>                            | (g/µm)<br>(g/mil)     | 10,1 (258)                                | 22,9 (587)                    | >25,2 (645)                   |                               |
|   |                       |   |                               |                               |                               |
| <b>Modo promedio</b>  | MPa (psi)             | 198,03 (28,722)                           | 249,11<br>(36,130)            | 238,54<br>(34,597)            |                               |
| <b>Dardo Cal por US6255426<br/>Msrd. Dardo frente a<br/>US6255426</b> | (g/µm)<br>(g/mil)     | 13,6 (348)                                | 7,22 (185)                    | 8,00 (205)                    |                               |
|   | (% de dif)            | <b>74 %</b>                               | <b>317 %</b>                  | <b>342 %</b>                  |                               |

La Fig. 5A es una representación diagramática de técnicas para generar objetivos o recetas, y producir algunos de los polímeros BOCD ilustrativos de la Tabla 1, los enumerados en la Tabla 2a. Las técnicas pueden ser para producir diversos polímeros BOCD sobre un intervalo de MFR de polímero con la misma densidad de polímero y MI respectivas o similares. Dichas técnicas pueden variar desde un diseño de experimentos (DOE) para valores objetivo de variables de funcionamiento de polimerización y propiedades del polímero, al control de la producción comercial real de los polímeros BOCD. En la realización ilustrada de la Fig. 5A, un intervalo de MFR objetivo 502 de 15-22 se especifica con una temperatura de reactor elegida (por ejemplo, a 86 °C en la Tabla 1). Esto se basa en el aprendizaje de experimentos anteriores para la capacidad MFR de un único catalizador a diversas temperaturas del reactor. Como se indica en el bloque 504, el único sistema catalizador (HfP) en este ejemplo se especifica con las condiciones del reactor de polimerización iniciales para el intervalo de MFR objetivo 502. Los ajustes 506 se hacen para operar objetivos variables a fin de proporcionar el polímero A0 508. Como se ha indicado anteriormente con respecto a la Tabla 1, la temperatura del reactor y la cantidad de cualquier segundo catalizador o catalizador de ajuste pueden ser variables principales para MFR. La relación comonomero/etileno, por ejemplo, relación de 1-hexeno/etileno (C6/C2) o de butano/etileno (C4/C2), puede ser una variable primaria para la densidad del polímero. La relación hidrógeno/etileno (H2/C2) puede ser una variable primaria para el MI del polímero.

Continuando con la Fig. 5A, para un intervalo de MFR del polímero objetivo 510 de 26-30, se añade un segundo catalizador (es decir, Et-Ind) al sistema en la condición de 508 hasta que se alcanza el objetivo de MFR especificado por el bloque 512 mientras se dejaron flotar el MI y la densidad durante la transición. Después de que se logra el objetivo MFR en 512, se realizan ajustes de operación 514 para proporcionar el polímero A1 516 con MI y densidad objetivo igual a 508. Se realizan ajustes de funcionamiento 518 para proporcionar el polímero A1-b 520. Se realizan ajustes de funcionamiento 522 para proporcionar el polímero A1-c 524. Con dichos ajustes de funcionamiento, se puede cambiar independientemente MI y la densidad para 516, 520 y 254 mientras se mantiene el MFR en un intervalo muy estrecho de 510. Para un intervalo de MFR de polímero objetivo 526 en la media de los 30, se especifican un sistema catalizador doble (HfP y Et-Ind) y condiciones de reactor iniciales, como referencia por el bloque 528. Se realizan ajustes de funcionamiento 530 para proporcionar el polímero A2 532. Se realizan ajustes de funcionamiento 534 para proporcionar el polímero A2-b 536. Como se ha discutido, los ajustes 514, 518, 522, 530 y 534 se indican en la Tabla 1b anterior.

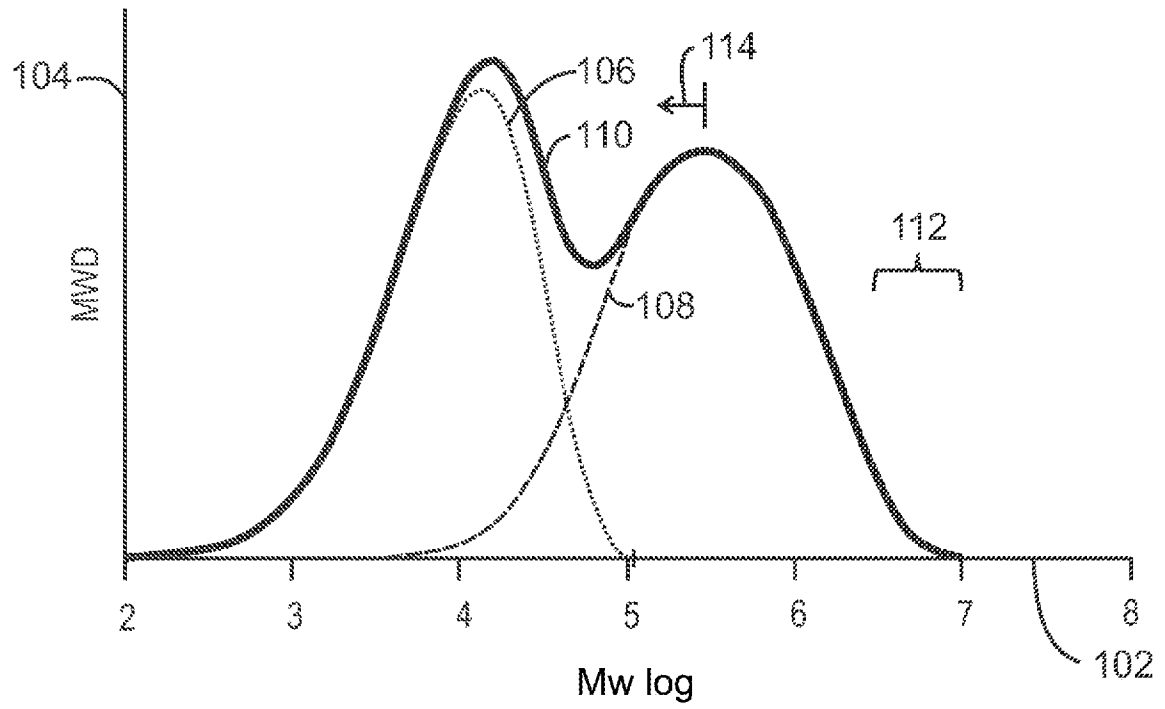
La Fig. 5B es similar a la Fig. 5A pero con diferentes polímeros BOCD de la Tabla 1b. La Fig. 5B es una representación diagramática de técnicas para generar objetivos o recetas, y producir, algunos de los polímeros BOCD ilustrativos de la Tabla 1b, los enumerados en la Tabla 2b. De nuevo, dichas técnicas con respecto a las Figs. 5A y 5B pueden ser para producir diversos polímeros BOCD sobre un intervalo de MFR de polímero mientras se mantiene la densidad del polímero y el MI. Como se ha mencionado, las técnicas pueden variar desde el DOE para los valores objetivo de las variables operativas de polimerización (por ejemplo, en recetas) y las propiedades del polímero, al control de la

producción comercial real de los polímeros de BOCD, etc. En la realización ilustrada de la Fig. 5B, a una temperatura de reactor seleccionada diferente (por ejemplo, 80 °C en la Tabla 1b), se especifica un intervalo de MFR del objetivo 510 diferente de 26-30 para el mismo catalizador individual. Como se indica en el bloque 540, el único sistema catalizador (HfP) en este ejemplo se especifica con condiciones de reactor de polimerización iniciales para el intervalo de MFR objetivo 510. Se realizan ajustes 540 para las variables operativas o los objetivos variables operativos para proporcionar el polímero B0 544. Para un intervalo 526 de MFR de polímero objetivo de las medias de los 30, se sigue un procedimiento similar al de la Fig. 5A desde 508 hasta 512 hasta alcanzar 546 desde 544 de la Fig. 5B. Se realizan ajustes de funcionamiento 548 para proporcionar el polímero B1 550. Se realizan ajustes de funcionamiento 552 para proporcionar el polímero B1-b 554. Se realizan ajustes de funcionamiento 556 para proporcionar el polímero B1-c 558. Además, se realizan ajustes de funcionamiento 560 para proporcionar el polímero B1-d 562. Para un intervalo de MFR de polímero objetivo 564 de 35-55, se especifican un sistema catalizador doble (HfP y Et-Ind) y las condiciones iniciales del reactor, como se hace referencia en el bloque 566. Se realizan ajustes de funcionamiento 568 para proporcionar el polímero B2 570. Se realizan ajustes de funcionamiento 572 para proporcionar el polímero B2-b 574. Los ajustes 540, 548, 552, 556, 560, 568 y 572 se indican en la Tabla 1b anterior. Una vez más, la temperatura del reactor y la proporción de catalizador de ajuste pueden ser variables primarias o “mandos” para la MFR. La relación comonomero/etileno, por ejemplo, C6/C2 o C4/C2, puede ser una variable primaria o de “mando” para la densidad del polímero. La relación H2/C2 puede ser una variable primaria o de “mando” para el MI del polímero.

La Fig. 6 es un método ilustrativo 600 para producir polietileno que incluye polietileno que tiene BOCD. El método 600 puede implicar desarrollar objetivos de receta para la producción de polietileno, evaluar la producción del polímero BOCD potencial y/o el control real en tiempo real en la producción de polietileno, y así sucesivamente. En el bloque 602, se desea o especifica un MFR objetivo del polímero de polietileno. En determinadas realizaciones, el método 600 puede implicar un intervalo de MFR del polímero sobre el mismo MI y la misma densidad. La temperatura del reactor de polimerización y la relación de catalizador de ajuste (si se emplea un segundo catalizador) se especifican o ajustan para proporcionar el MFR de polímero deseado, como se indica por los bloques 604 y 606. En el bloque 608, la cantidad de hidrógeno se especifica o ajusta para mantener el MI del polímero. El ajuste puede ser a la relación hidrógeno/etileno (H2/C2) en la mezcla de polimerización en el reactor. En el bloque 610, la cantidad de comonomero se especifica o ajusta para mantener la densidad del polímero. El ajuste puede ser a la relación comonomero/etileno (por ejemplo, C6/C2 o C4/C2) en una corriente de alimentación al reactor y/o en la mezcla de polimerización en el reactor.

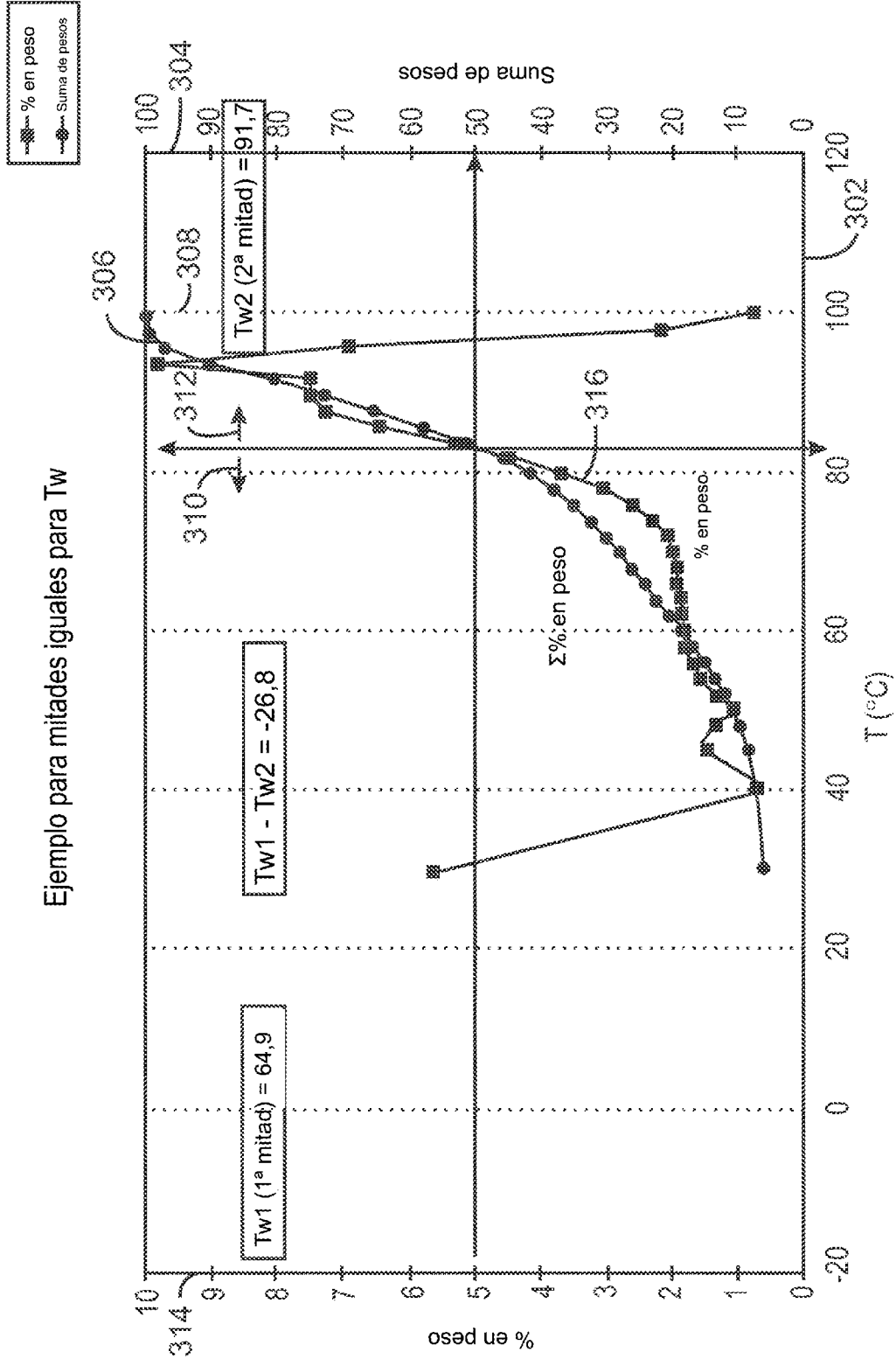
REIVINDICACIONES

1. Un método de producción de polietileno que comprende:
  - 5                    polimerizar etileno en presencia de un sistema catalizador en un reactor para formar polietileno, en donde el sistema catalizador comprende un primer catalizador y un segundo catalizador en donde el primer catalizador se alimenta en una suspensión al reactor de polimerización y el segundo catalizador se añade como catalizador de ajuste a una suspensión que tiene el primer catalizador alimentado al reactor, en donde la relación molar entre el compuesto catalizador en la suspensión
    - 10                   de componente catalizador y el compuesto catalizador en la solución de componente catalizador, una vez que la suspensión y la solución se han mezclado para formar el sistema catalizador, es de 500:1 a 1:500, en donde el primer catalizador fomenta la polimerización de etileno a una porción de alto peso molecular del polietileno, y el segundo catalizador fomenta la polimerización de etileno a una porción de bajo peso molecular del polietileno; y
      - 15                   ajustar las condiciones del reactor y una cantidad del segundo catalizador alimentado al reactor para controlar el índice de fluidez (MI) y la densidad del polietileno basándose en una relación de caudal en estado fluido (MFR) objetivo y una combinación deseada de distribución de pesos moleculares (MWD) y distribución de composiciones (CD) del polietileno.
  - 20    2. El método de la reivindicación 1, en donde ajustar las condiciones del reactor comprende ajustar una temperatura de funcionamiento del reactor.
  3. El método de la reivindicación 1, en donde ajustar las condiciones del reactor comprende ajustar una
    - 25                   concentración de comonomero en una mezcla de polimerización en el reactor.
  4. El método de la reivindicación 1, en donde ajustar las condiciones del reactor comprende ajustar la
    - 30                   concentración de hidrógeno en una mezcla de polimerización en el reactor.
  5. El método de la reivindicación 1, en donde ajustar las condiciones del reactor comprende ajustar una
    - 35                   concentración de reactivo en una mezcla de polimerización del reactor para cumplir con un objetivo de MI del polietileno en un intervalo MFR del polietileno.
  6. El método de la reivindicación 1, en donde ajustar las condiciones del reactor comprende ajustar una
    - 40                   concentración de reactivo en una mezcla de polimerización del reactor para cumplir con un objetivo de densidad del polietileno en un intervalo MFR del polietileno.
  7. El método de la reivindicación 1, en donde el primer catalizador comprende bis(n-propilciclopentadienil)dimetil hafnio.
  8. El método de la reivindicación 1, en donde el segundo catalizador comprende di(1-etilindenil)dimetil circonio.
  9. El método de la reivindicación 1, que comprende impregnar el primer catalizador y el segundo catalizador sobre un único soporte, en donde el sistema catalizador comprende un sistema catalizador soportado común.
  - 45    10. El método de la reivindicación 1, en donde el polietileno comprende:
    - 50                   un valor para  $Mw1/Mw2$  de al menos 2,0; en donde  $Mw1/Mw2$  es una razón de un peso molecular promedio en peso (Mw) para una primera mitad de una curva de elución por aumento de la temperatura (TREF) hasta un Mw para una segunda mitad de la curva de TREF; y
      - un valor para  $Tw1-Tw2$  de menos de  $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ , en donde  $Tw1-Tw2$  es una diferencia de una temperatura de elución promedio en peso (Tw) para la primera mitad de la curva de TREF con respecto a una Tw para la segunda mitad de la curva de TREF.



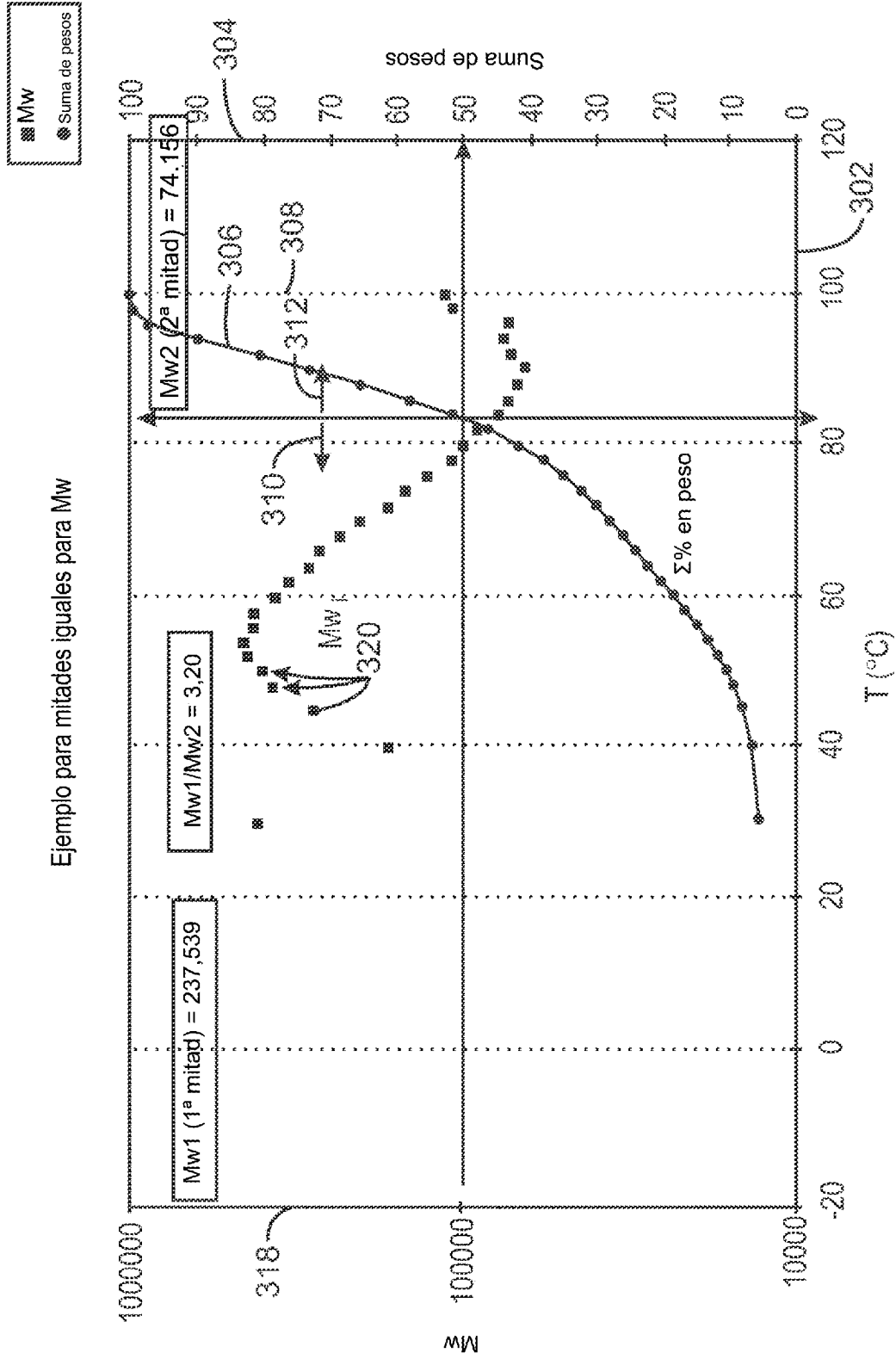
100  
Figura 1





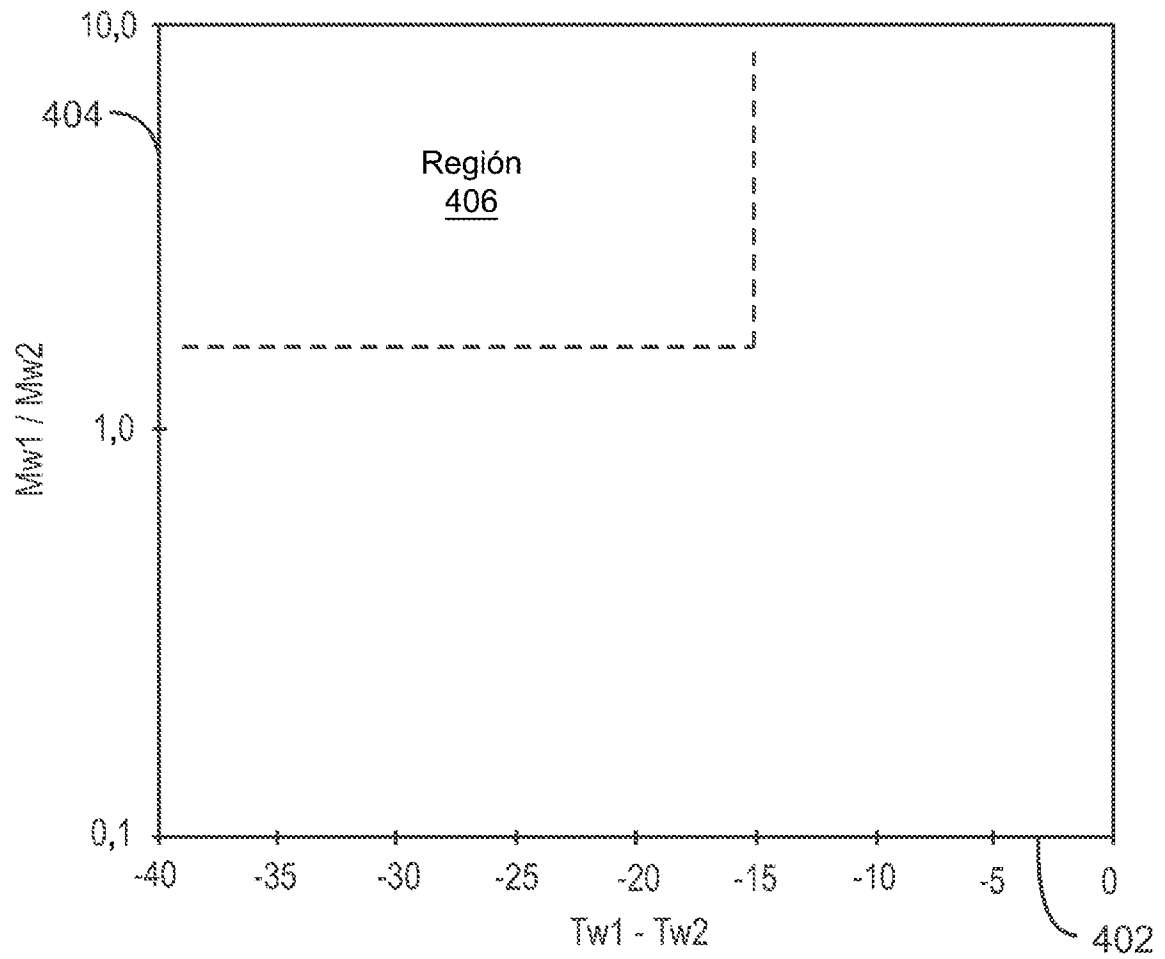
300

Figura 3A

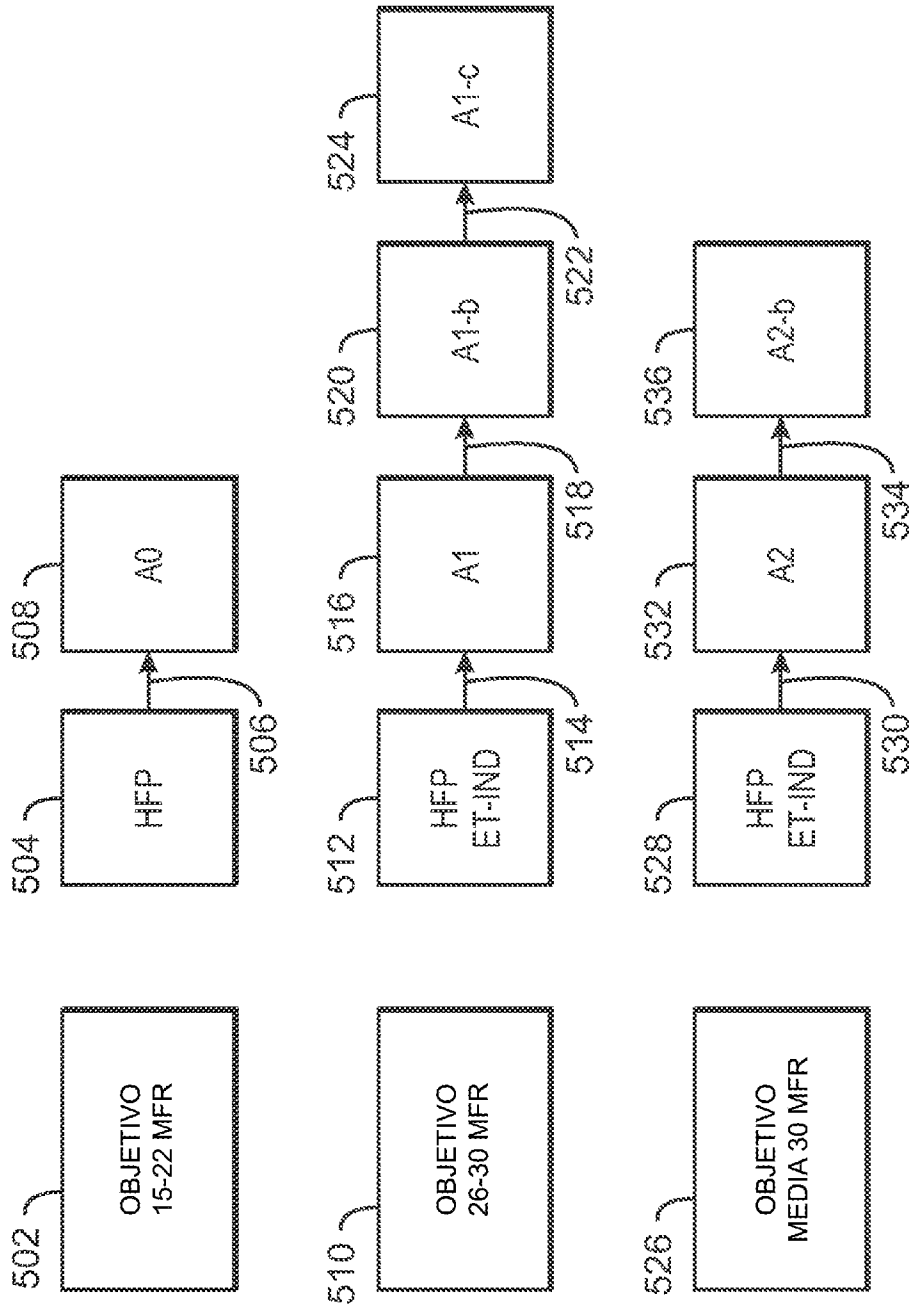


300

Figura 3B

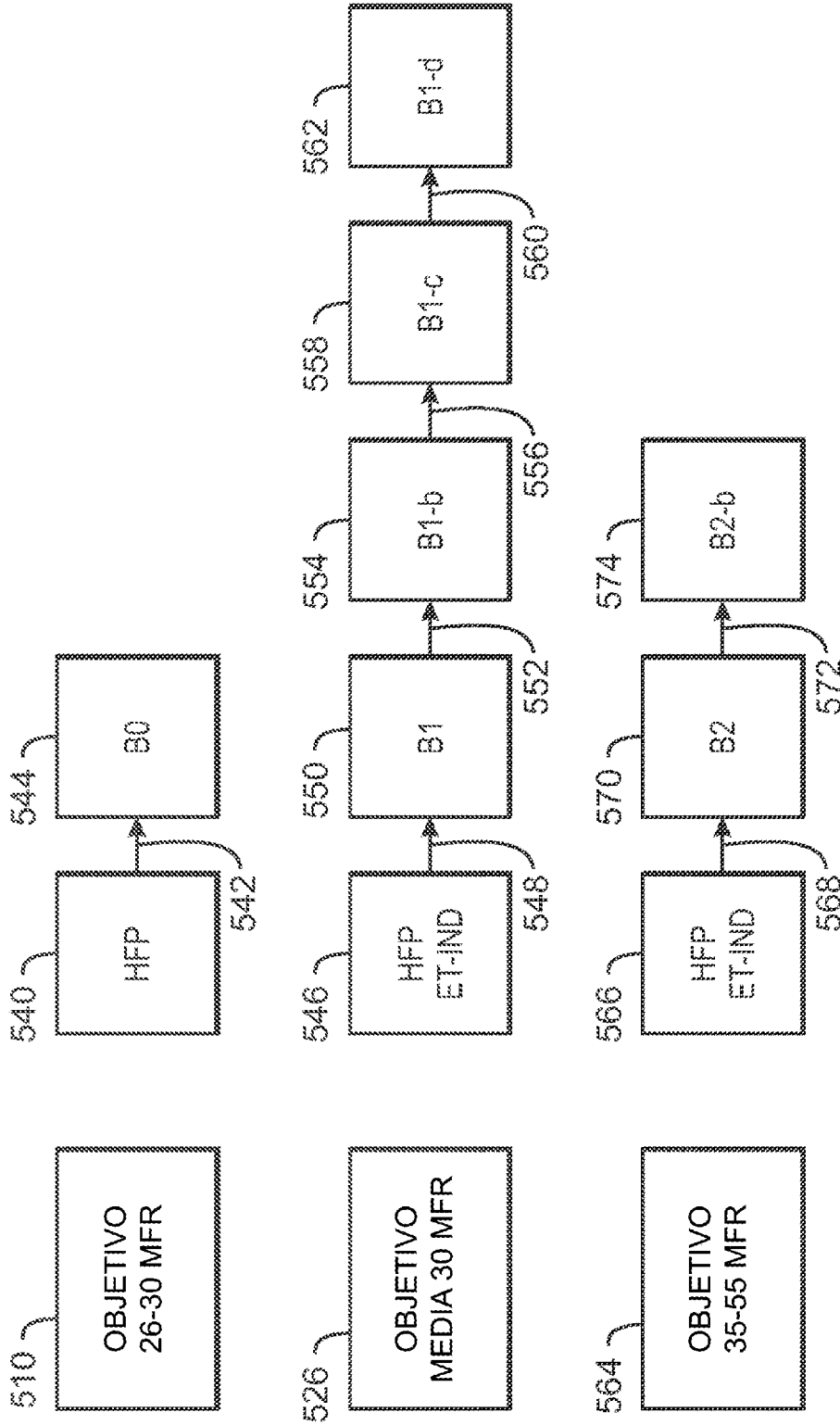


400  
Figura 4



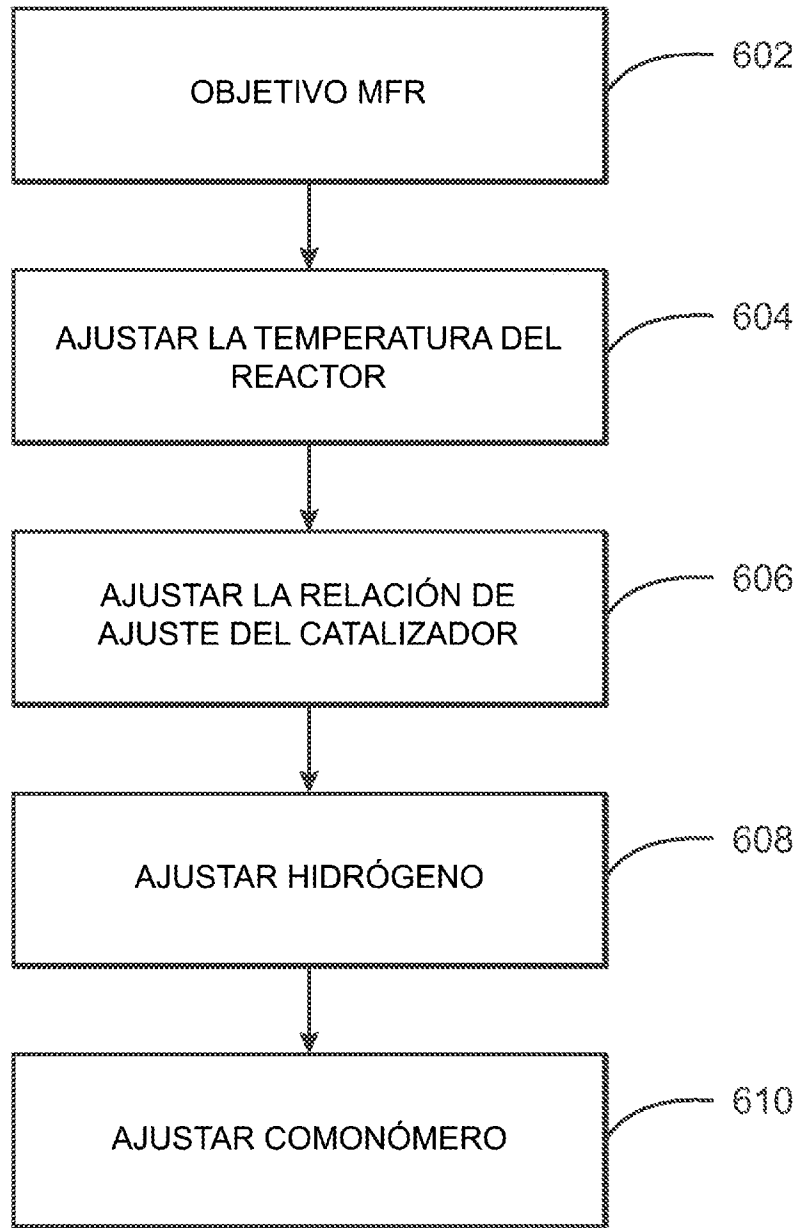
500

Figura 5A



538

Figura 5B



600

Figura 6