(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **3 013 316**

(51) Int. Cl.:

C08F 210/16 (2006.01)
C08F 4/64 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.09.2020 PCT/IB2020/059050**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **08.04.2021 WO21064545**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.09.2020 E 20790056 (4)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.01.2025 EP 4038117**

(54) Título: **Control de la insaturación en polímeros producidos en un proceso en solución**

(30) Prioridad:

01.10.2019 US 201962908731 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.04.2025

(73) Titular/es:

NOVA CHEMICALS (INTERNATIONAL) S.A. (100.00%)
Avenue de la Gare 14
1700 Fribourg, CH

(72) Inventor/es:

WANG, QINYAN;
FAN, CHENG y
ZORICAK, PETER

(74) Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

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

Control de la insaturación en polímeros producidos en un proceso en solución

La polimerización de etileno en condiciones de solución es una técnica bien conocida en la que se ponen en contacto etileno y un comonómero opcional en presencia de un catalizador en un disolvente para el(los) monómero(s) y el polímero resultante. Los expertos en la materia reconocerán que es deseable realizar polimerizaciones en solución a temperaturas elevadas porque esto reduce la viscosidad de la solución de polímero (lo que puede permitir concentraciones de polímero más altas) y porque la temperatura de polimerización más alta reduce la cantidad de energía que se necesita para recuperar el polímero de la solución. También se reconocerá que es difícil trabajar a altas temperaturas porque la mayoría de los catalizadores de coordinación comunes se desactivan rápidamente a temperaturas superiores a 150 °C.

La productividad de un proceso de polimerización en solución también está influenciada por el tiempo de reacción (o "tiempo muerto") que se requiere para lograr una tasa diana de conversión de etileno (es decir, de etileno a polietileno). Un tiempo de permanencia corto con una alta conversión proporciona una alta productividad. Ahora se ha descubierto un proceso altamente productivo para la (co)polimerización de etileno utilizando un catalizador específico en condiciones de presión y concentración de alimentación de etileno relativamente altas.

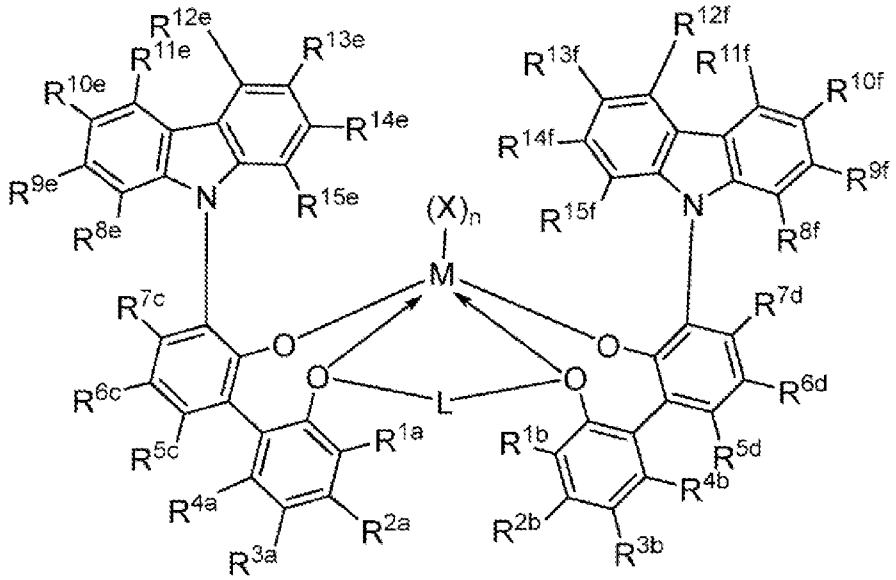
Se ha observado ahora que pueden realizarse polimerizaciones de etileno altamente productivas con catalizadores que tienen ligandos ariloxi utilizando concentraciones de alimentación de etileno comparativamente altas y presiones comparativamente altas, facilitando así tiempos de reacción cortos. De manera adicional, se ha descubierto que el nivel de insaturación de los polímeros producidos mediante este proceso puede controlarse modificando la temperatura de polimerización.

El documento WO 2018/193375 A1 describe un proceso continuo de polimerización en solución en donde se emplean al menos dos formulaciones de catalizador. Una primera formulación de catalizador homogéneo se emplea en un primer reactor para producir un primer interpolímero de etileno y una primera formulación de catalizador heterogéneo se emplea en un segundo reactor para producir un segundo interpolímero de etileno. Opcionalmente, se forma un tercer interpolímero de etileno en un tercer reactor.

El documento WO 2014/105414 A1 describe un proceso de polimerización para producir polímeros basados en etileno que comprende: polimerizar etileno opcionalmente con una o más α-olefinas en presencia de uno o más sistemas de primer catalizador y opcionalmente uno o más sistemas de segundo catalizador en un sistema de reactor doble o un sistema de reactor múltiple, en donde el primer sistema catalizador comprende uno o más procatalizadores que comprenden un complejo metal-ligando.

En una realización, la presente divulgación proporciona un sistema catalizador que incluye:

A) un catalizador definido por la fórmula:



M es titanio, zirconio o hafnio, estando cada uno independientemente en un estado de oxidación formal de +4;
n es 2;

cada X es, independientemente, un ligando monodentado;
X se elige de tal manera que el complejo metal-ligando de fórmula (I) sea, en su conjunto, neutro;
L es hidrocarbileno o heterohidrocarbileno, en donde el hidrocarbileno tiene una porción que incluye una cadena principal de conexión de 1 átomo de carbono a 6 átomos de carbono que une los átomos de O en la fórmula (I) y el heterohidrocarbileno tiene una porción que incluye una cadena principal de conexión de 1 átomo de carbono a 6 átomos que une los átomos de O en la fórmula (I), en donde cada átomo de la cadena principal del conector de 1 átomo a 6 átomos del heterohidrocarbileno es independientemente un átomo de carbono o un heteroátomo, en donde cada heteroátomo es, independientemente, O, S, S(O), $S(O)_2$, $Si(R^C)_2$, $Ge(R^C)_2$, $P(R^P)$ o $N(R^N)$, en donde independientemente cada R^C es hidrocarbilo (C1-C18) no sustituido o los dos R^C se toman juntos para formar un alquileno (C2-C19), cada R^P es hidrocarbilo (C1-C18) no sustituido; y cada R^N es hidrocarbilo (C1-C18) no sustituido, un átomo de hidrógeno o está ausente;
Cada R^{1a}, R^{1b}, R^{2a}, R^{2b}, R^{3a}, R^{3b}, R^{4a}, R^{4b}, R^{5c}, R^{5d}, R^{6c}, R^{6d}, R^{7c}, R^{7d}, R^{8e}, R^{8f}, R^{9e}, R^{9f}, R^{10e}, R^{10f}, R^{11e}, R^{11f}, R^{12e}, R^{12f}, R^{13e}, R^{13f}, R^{14e}, R^{14f}, R^{15e}, R^{15f} es, independientemente, un átomo de hidrógeno; hidrocarbilo; heterohidrocarbilo; o átomo de halógeno;

B) y un activador.

En algunas realizaciones, L es hidrocarbileno e incluye un enlazador de 1 átomo de carbono a 6 átomos de carbono. En algunas realizaciones, M es hafnio.

En algunas realizaciones, al menos un comonómero de C_3 a C_{10} se elige entre propileno; 1-buteno; 1-hexeno y 1-octeno.

En algunas realizaciones, dicho activador incluye un activador iónico de boro. En algunas realizaciones, dicho activador incluye un activador iónico de boro y un alumoxano. En algunas realizaciones, la relación molar del boro contenido en dicho activador iónico de boro con respecto al hafnio contenido en dicho catalizador es de 1:1 a 2:1 y la relación molar del aluminio contenido en dicho alumoxano con respecto al hafnio contenido en dicho catalizador es de 2:1 a 1000:1.

Excepto en los ejemplos o donde se indique de otro modo, todos los números o expresiones que hagan referencia a cantidades de ingredientes, condiciones de extrusión, etc., usados en la memoria descriptiva y las reivindicaciones, se entiende que están modificados en todos los casos por el término "aproximadamente". Por consiguiente, salvo que se indique lo contrario, los parámetros numéricos expuestos en la siguiente memoria descriptiva y en las reivindicaciones adjuntas son aproximaciones que pueden variar dependiendo de las propiedades deseadas que se desean obtener en las diversas realizaciones. Como mínimo y no en un intento de limitar la aplicación de la teoría de los equivalentes al alcance de las reivindicaciones, cada parámetro numérico debe interpretarse al menos a la luz del número de dígitos significativos indicados y mediante la aplicación de técnicas de redondeo habituales. Los valores numéricos expuestos en los ejemplos específicos se presentan lo más precisos posible. Cualquier valor numérico, sin embargo, contiene de forma inherente determinados errores que resultan necesariamente de la desviación típica encontrada en sus mediciones de ensayo respectivas.

Debe entenderse que cualquier intervalo numérico indicado en el presente documento pretende incluir todos los subintervalos incluidos en el mismo. Por ejemplo, se entiende que un intervalo de "1 a 10" incluye todos los subintervalos entre y que incluyen el valor mínimo mencionado de 1 y el valor máximo mencionado de 10; esto es, que tiene un valor mínimo igual a o mayor que 1 y un valor máximo igual a o menor que 10. Como los intervalos numéricos divulgados son continuos, incluyen cualquier valor entre los valores mínimo y máximo. Salvo que se indique expresamente lo contrario, los diversos intervalos numéricos especificados en esta solicitud son aproximaciones.

Todos los intervalos de composición expresados en el presente documento están limitados en total a y no exceden de 100 por ciento (porcentaje en volumen o porcentaje en peso) en la práctica. Cuando pueden estar presentes en una composición múltiples componentes, la suma de las máximas cantidades de cada componente puede superar el 100 por ciento, entendiendo que, y como los expertos en la materia comprenderán fácilmente, las cantidades de los componentes realmente usadas se ajustarán al máximo del 100 por ciento.

Para formar una comprensión más completa de esta divulgación se definen los siguientes términos y deben usarse con las figuras adjuntas y la descripción de las diversas realizaciones de principio a fin.

Como se utilizan en el presente documento, los términos "monómero" y "comonómero" se refieren a una molécula pequeña que puede reaccionar químicamente y unirse químicamente con ella misma u otros monómeros para formar un polímero.

Como se utilizan en el presente documento, el término "α-olefina" se usa para describir un monómero que tiene una cadena hidrocarbonada lineal que contiene de 3 a 20 átomos de carbono que tiene un doble enlace en un extremo de la cadena; un término equivalente es "α-olefina lineal".

Como se utilizan en el presente documento, los términos "polímero de etileno" y "polietileno", se refieren a

macromoléculas producidas a partir de etileno y opcionalmente uno o más monómeros adicionales; independientemente del catalizador específico o proceso específico usado para preparar el polímero de etileno. En la técnica de los polietilenos, el uno o más monómeros adicionales se denominan frecuentemente "comonómeros" y a menudo incluyen α-olefinas. El término "homopolímero" se refiere a un polímero que contiene solamente un tipo de monómero. Los polímeros comunes de etileno incluyen polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de densidad media (MDPE), polietileno de densidad baja lineal (LLDPE), polietileno de densidad muy baja (VLDPE), polietileno de ultrabaja densidad (ULDPE), plastómero y elastómeros.

El término "termoplástico" se refiere a un polímero que queda líquido cuando se calienta, fluirá bajo presión y solidificará cuando se enfríe. Los polímeros termoplásticos incluyen polímeros de etileno, así como otros polímeros usados en la industria de los plásticos; ejemplos no limitantes de otros polímeros usados habitualmente en aplicaciones de película incluyen resinas de barrera (EVOH), resinas de unión, tereftalato de polietileno (PET), poliamidas y similares.

Como se usa en el presente documento, la expresión "película de monocapa" se refiere a una película que contiene una sola capa de uno o más termoplásticos.

Como se utilizan en el presente documento, los términos y expresiones "hidrocarbilo", "radical hidrocarbilo" o "grupo hidrocarbilo" se refieren a radicales (lineales, ramificados o cíclicos), radicales alifáticos, olefínicos, acetilénicos y arílicos (aromáticos), incluidos hidrógeno y carbono, que carecen de un hidrógeno.

Como se utilizan en el presente documento, un "radical alquilo" incluye radicales de parafina lineales, ramificados y cíclicos que carecen de un radical hidrógeno; ejemplos no limitantes incluyen radicales metilo ($-CH_3$) y etilo ($-CH_2CH_3$). La expresión "radical alquenilo" se refiere a hidrocarburos lineales, ramificados y cíclicos que contienen al menos un doble enlace carbono-carbono que carece de un radical hidrógeno.

Como se utilizan en el presente documento, la expresión "grupo "arilo" incluye radicales fenilo, naftilo, piridilo y otros radicales cuyas moléculas tienen una estructura de anillo aromático; ejemplos no limitantes incluyen naftileno, fenantreno y antraceno. Un grupo "arilalquilo" es un alquilo que tiene un grupo arilo colgante; ejemplos no limitantes incluyen bencilo, fenetilo y tolilmetilo; un "alquilarilo" es un grupo arilo que tiene uno o más grupos alquilo colgantes; ejemplos no limitantes incluyen tolilo, xililo, mesitilo y cumilo.

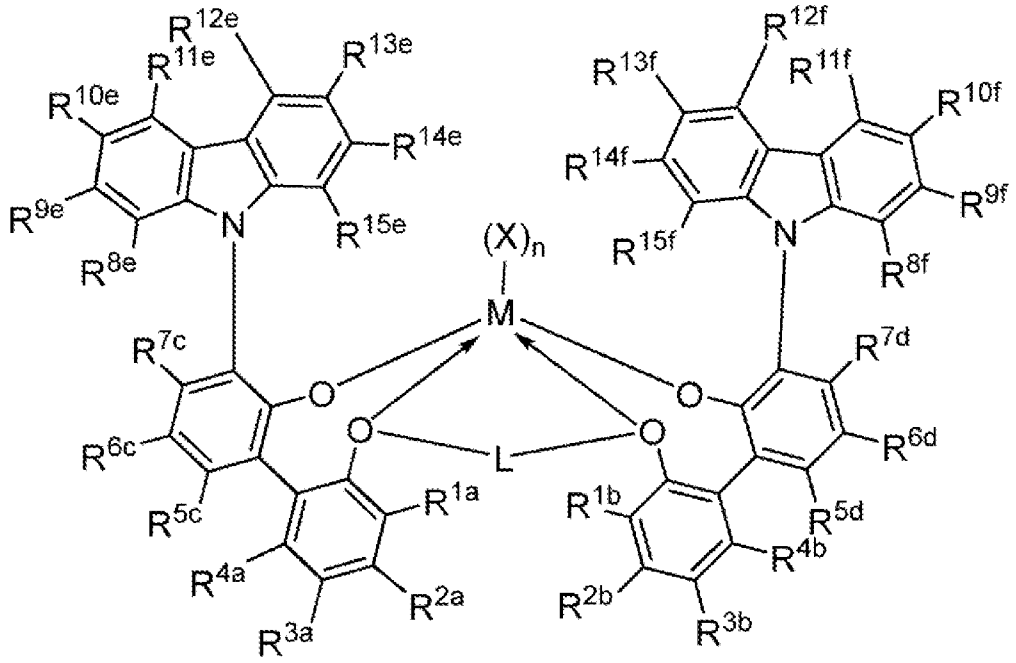
Como se utilizan en el presente documento, el término "heteroátomo" incluye cualquier átomo distinto de carbono e hidrógeno que puede unirse a carbono. Un "grupo que contiene un heteroátomo" es un radical hidrocarburo que contiene un heteroátomo y puede contener uno o más heteroátomos iguales o diferentes. En una realización, un grupo que contiene heteroátomos es un grupo hidrocarbilo que contiene de 1 a 3 átomos seleccionados de boro, aluminio, silicio, germanio, nitrógeno, fósforo, oxígeno y azufre. Ejemplos no limitantes de grupos que contienen heteroátomos incluyen radicales de iminas, aminas, óxidos, fosfinas, éteres, cetonas, oxoazolinas heterocíclicas, oxazolinas, tioéteres y similares. El término "heterocíclico" se refiere a sistemas de anillos que tienen una cadena principal de carbono que incluye de 1 a 3 átomos elegidos entre boro, aluminio, silicio, germanio, nitrógeno, fósforo, oxígeno y azufre.

Como se usa en el presente documento, la expresión "sin sustituir" significa que los radicales hidrógeno están unidos al grupo molecular que sigue al término sin sustituir. El término "sustituido" significa que el grupo que sigue a este término posee uno o más restos que han remplazado uno o más radicales hidrógeno en cualquier posición dentro del grupo; ejemplos no limitantes de restos incluyen radicales halógeno (F, Cl, Br), grupos hidroxilo, grupos carbonilo, grupos carboxilo, grupos amina, grupos fosfina, grupos alcoxi, grupos fenilo, grupos naftilo, grupos alquilo C_1 a C_{10}, grupos alquenilo C_2 a C_{10} y combinaciones de los mismos. Ejemplos no limitantes de alquilos y arilos sustituidos incluyen: radicales acilo, radicales alquilamino, radicales alcoxi, radicales ariloxi, radicales alquiltio, radicales dialquilamino, radicales alcoxicarbonilo, radicales ariloxicarbonilo, radicales carbamoílo, radicales de alquilo y dialquil-carbamoilo, radicales aciloxi, radicales acilamino, radicales arilamino y combinaciones de los mismos.

Como se utilizan en el presente documento, el término "oligómeros" se refiere a un polímero de etileno de bajo peso molecular, p. ej., un polímero de etileno con un peso molecular promedio en peso (Mw) de aproximadamente 2000 a 3000 dalton. Otros términos habitualmente usados para los oligómeros incluyen "cera" o "grasa". Como se utilizan en el presente documento, la expresión "impurezas de productos finales ligeros" se refiere a compuestos químicos con puntos de ebullición relativamente bajos que pueden estar presentes en los diversos recipientes y corrientes del proceso dentro de un proceso de polimerización en solución continuo; algunos ejemplos no limitantes incluyen, metano, etano, propano, butano, nitrógeno, CO_2, cloroetano, HCl, etc.

A. Catalizador

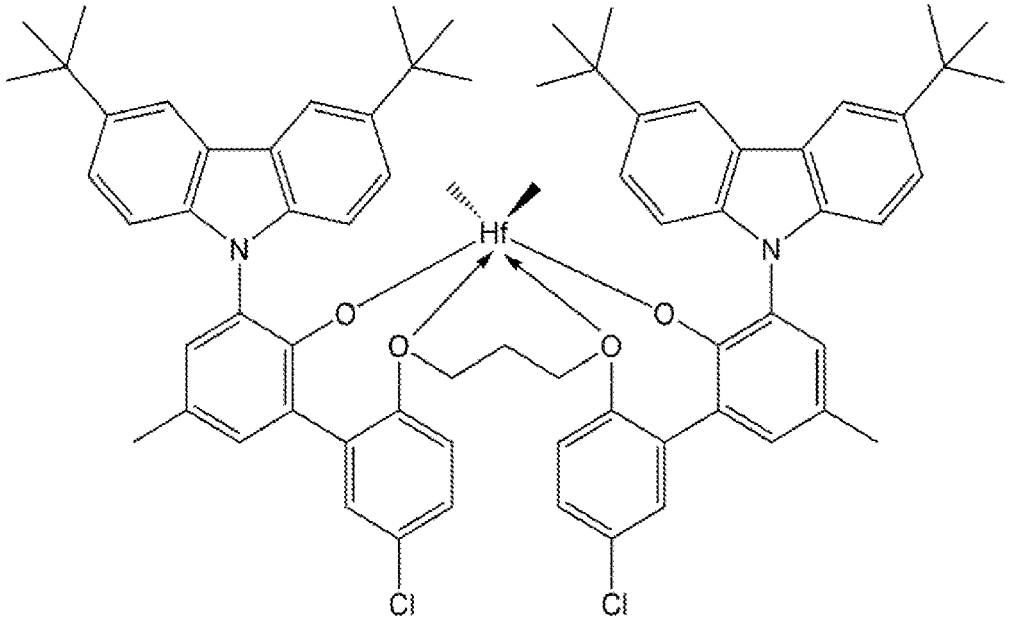
El catalizador se define por la fórmula:



M es titanio, zirconio o hafnio, estando cada uno independientemente en un estado de oxidación formal de +4;
n es 2;
cada X es, independientemente, un ligando monodentado;
X se elige de tal manera que el complejo metal-ligando de fórmula (I) sea, en su conjunto, neutro;
L es hidrocarbileno o heterohidrocarbileno, en donde el hidrocarbileno tiene una porción que incluye una cadena principal de conexión de 1 átomo de carbono a 6 átomos de carbono que une los átomos de O en la fórmula (I) y el heterohidrocarbileno tiene una porción que incluye una cadena principal de conexión de 1 átomo de carbono a 6 átomos que une los átomos de O en la fórmula (I), en donde cada átomo de la cadena principal del conector de 1 átomo a 6 átomos del heterohidrocarbileno es independientemente un átomo de carbono o un heteroátomo, en donde cada heteroátomo es, independientemente, O, S, S(O), $S(O)_2$, $Si(R^C)_2$, $Ge(R^C)_2$, $P(R^P)$ o $N(R^N)$, en donde independientemente cada R^C es hidrocarbilo (C1-C18) no sustituido o los dos R^C se toman juntos para formar un alquileno (C2-C19), cada R^P es hidrocarbilo (C1-C18) no sustituido; y cada R^N es hidrocarbilo (C1-C18) no sustituido, un átomo de hidrógeno o está ausente;
Cada R^{1a}, R^{1b}, R^{2a}, R^{2b}, R^{3a}, R^{3b}, R^{4a}, R^{4b}, R^{5c}, R^{5d}, R^{6c}, R^{6d}, R^{7c}, R^{7d}, R^{8e}, R^{8f}, R^{9e}, R^{9f}, R^{10e}, R^{10f}, R^{11e}, R^{11f}, R^{12e}, R^{12f}, R^{13e}, R^{13f}, R^{14e}, R^{14f}, R^{15e}, R^{15f} es, independientemente, un átomo de hidrógeno; hidrocarbilo; heterohidrocarbilo; o átomo de halógeno.

En una realización, L es hidrocarbileno e incluye un enlazador de 1 átomo de carbono a 6 átomos de carbono.

En una realización, el catalizador se define por la fórmula:



B. Cocatalizador (también conocido como "activador")

El catalizador se vuelve catalíticamente activo poniéndolo en contacto o combinándolo con el cocatalizador activador o usando una técnica de activación tal como las que se conocen en la técnica para su uso con reacciones de polimerización de olefinas basadas en metales. Los cocatalizadores activadores adecuados para su uso en el presente documento incluyen alquilaluminios; alumoxanos poliméricos u oligoméricos (también conocidos como aluminoxanos); ácidos de Lewis neutros; y compuestos no poliméricos, no coordinantes, formadores de iones (incluido el uso de dichos compuestos en condiciones oxidantes). Una técnica de activación adecuada es la electrólisis en masa. También se contemplan combinaciones de uno o más de los cocatalizadores y técnicas de activación anteriores. El término "alquil aluminio" significa un dihidruro de monoalquil aluminio o dihaluro de monoalquil aluminio, un hidruro de dialquil aluminio o un haluro de dialquil aluminio, o un trialquilaluminio. Los aluminoxanos y sus preparaciones se conocen, por ejemplo, en la Patente de Estados Unidos (USP) 6.103.657. Ejemplos de alumoxanos poliméricos u oligoméricos son metilalumoxano, metilalumoxano modificado con triisobutilaluminio e isobutilalumoxano.

Los cocatalizadores activadores de ácido de Lewis a modo de ejemplo son compuestos de metales del Grupo 13 que contienen de 1 a 3 sustituyentes hidrocarbilo como se describe en el presente documento. En algunas realizaciones, compuestos de metales del Grupo 13 a modo de ejemplo son compuestos de tri(hidrocarbil)-aluminio sustituido o tri(hidrocarbil)-boro. En algunas realizaciones diferentes, los compuestos de metales del Grupo 13 a modo de ejemplo son compuestos de aluminio tri(hidrocarbil) sustituido o de tri(hidrocarbil)-boro que son compuestos de tri(alquil(C_1-C_{10}))aluminio o tri(aril(C_6-C_{18}))boro y derivados halogenados de los mismos (incluidos perhalogenados). En algunas realizaciones diferentes, los compuestos de metales del Grupo 13 a modo de ejemplo son tris(fenil fluoro-sustituido)boranos, en otras realizaciones, tris(pentafluorofenil)borano. En algunas realizaciones, el cocatalizador activador es un tris(hidrocarbil(C_1-C_{20}))borato (p. ej., tetrafluoroborato de tritilo) o un tri(hidrocarbil(C_1-C_{20}))amonio tetra(hidrocarbil(C_1-C_{20}))borano (p. ej., tetrakis(pentafluorofenil)borano de bis(octadecil)metilamonio). Como se utilizan en el presente documento, el término "amonio" significa un catión de nitrógeno que es un (hidrocarbil (C_1-C_{20}))$_4N^+$, un (hidrocarbil (C_1-C_{20}))$_3N(H)+$, un (hidrocarbil (C_1-C_{20}))$_2N(H)_2^+$, hidrocarbil (C_1-C_{20})$N(H)_3+$ o $N(H)_4+$, en donde cada hidrocarbilo (C_1-C_{20}) puede ser igual o diferente.

Combinaciones a modo de ejemplo de cocatalizadores activadores de ácido de Lewis neutros incluyen mezclas que incluyen una combinación de un compuesto de tri(alquil(C_1-C_4))aluminio y un tri((aril C_6-C_{18}))boro halogenado, por ejemplo un tris(pentafluorofenil)borano. Otras realizaciones a modo de ejemplo son combinaciones de dichas mezclas de ácidos de Lewis neutros con un alumoxano polimérico u oligomérico, y combinaciones de un único ácido de Lewis neutro, por ejemplo tris(pentafluorofenil)borano con un alumoxano polimérico u oligomérico. En realizaciones a modo de ejemplo las relaciones de números de moles de (complejo metal-ligando):(tris(pentafluorofenilborano): (alumoxano) [p. ej, (complejo metal-ligando del grupo 4):(tris(pentafluorofenilborano):(alumoxano)] son de 1:1:1 a 1:10:30, otras realizaciones a modo de ejemplo son de 1:1:1,5 a 1:5:10.

Se han enseñado previamente muchos cocatalizadores activadores y técnicas de activación con respecto a diferentes complejos metal-ligando en las siguientes patentes: USP 5.064.802 y USP 5.198.401.

En algunas realizaciones, el catalizador puede activarse para formar una composición de catalizador activo mediante

combinación con uno o más cocatalizadores tales como un cocatalizador que forma cationes, un ácido de Lewis fuerte, o una combinación de los mismos, cocatalizadores adecuados para su uso incluyen aluminoxanos poliméricos u oligoméricos, por ejemplo, metil aluminoxano, así como compuestos inertes, compatibles, no coordinados y formadores de iones. Los cocatalizadores adecuados a modo de ejemplo incluyen, pero sin limitación, metil aluminoxano modificado (MMAO), bis(seboalquilo hidrogenado)metilo, tetrakis(pentafluorofenil)borato(1-)amina, trietilaluminio y cualquier combinación de los mismos.

En algunas realizaciones, uno o más de los cocatalizadores activadores anteriores se usan en combinación entre sí. Una combinación es una mezcla de un tri(hidrocarbil(C_1-C_4))aluminio, tri(hidrocarbil(C_1-C_4))borano, o un borato de amonio con un compuesto de alumoxano oligomérico o polimérico.

En algunas realizaciones, la relación entre el número total de moles de uno o más complejos metal-ligando de fórmula (I) y el número total de moles de uno o más de los cocatalizadores activadores es de 1:10.000 a 1:100. En algunas realizaciones, la relación es de al menos 1:5000, en algunas realizaciones diferentes, al menos 1:1000; y 1:10 o menos, y en algunas realizaciones diferentes, 1:1 o menos. Cuando se utiliza un alumoxano solo como cocatalizador activador, en una realización, el número de moles del alumoxano que se emplean es al menos 100 veces el número de moles del complejo metal-ligando de fórmula (I). Cuando se utiliza tris(pentafluorofenil)borano solo como cocatalizador activador, en algunas realizaciones diferentes, el número de moles del tris(pentafluorofenil)borano que se emplean con respecto al número total de moles de uno o más complejos de metal-ligando de fórmula (I) forma de 0,5:1 a 10:1, en algunas realizaciones diferentes, de 1:1 a 6:1, en algunas realizaciones diferentes, de 1:1 a 5:1. Los cocatalizadores activadores restantes se emplean generalmente en cantidades aproximadamente molares iguales a las cantidades molares totales del catalizador.

En una realización, el activador incluye un activador iónico de boro y un alumoxano.

En una realización, el activador incluye un activador iónico de boro y un alumoxano en donde la relación molar de boro contenido en dicho activador iónico de boro con respecto al hafnio contenido en dicho catalizador es de 1:1 a 2:1 y la relación molar de aluminio contenido en dicho alumoxano con respecto al el hafnio contenido en dicho catalizador es de 5:1 a 1000:1.

DISOLVENTE

Se puede utilizar una diversidad de disolventes como disolvente de proceso; ejemplos no limitantes incluyen alcanos C_5 a C_{12} lineales, ramificados o cíclicos. Los expertos en la materia saben bien que las corrientes de alimentación del reactor (disolvente, monómeros, α-olefina, hidrógeno, formulación de catalizador, etc.) deberían estar esencialmente libres de tóxicos que desactiven el catalizador; ejemplos no limitantes de tóxicos incluyen cantidades traza de oxigenatos, tales como agua, ácidos grasos, alcoholes, cetonas y aldehídos. Tales tóxicos se eliminan de las corrientes de alimentación del reactor usando prácticas de purificación convencionales; ejemplos no limitantes incluyen lechos de tamiz molecular, lechos de alúmina y catalizadores de eliminación de oxígeno para la purificación de disolventes, etileno.

ADITIVOS

Los copolímeros según esta divulgación pueden contener aditivos.

Ejemplos no limitantes de aditivos y adyuvantes incluyen, agentes antibloqueantes, antioxidantes, termoestabilizantes, agentes de deslizamiento, adyuvantes de procesamiento, aditivos antiestáticos, colorantes, tintes, materiales de relleno, fotoestabilizantes, fotoabsorbentes, lubricantes, pigmentos, plastificantes y combinaciones de los mismos.

PROCESO DE POLIMERIZACIÓN EN SOLUCIÓN Y COMONÓMEROS

Los procesos de polimerización en solución son conocidos en la técnica. Estos procesos se llevan a cabo en presencia de un disolvente de hidrocarburo inerte, por ejemplo un hidrocarburo C_{5-12} que puede estar sin sustituir o sustituido con un grupo alquilo C_{1-4}, tal como pentano, hexano, heptano, octano, ciclohexano, metilciclohexano y nafta hidrogenada. Un disolvente adicional es Isopar E (disolvente alifático C_{8-12}, Exxon Chemical Co.).

La polimerización se puede realizar a temperaturas de aproximadamente 80 °C a aproximadamente 250 °C. Dependiendo del producto que se fabrique, esta temperatura puede ser relativamente baja, tal como de 80 °C a aproximadamente 180 °C para algunos de los polímeros de etileno y propileno y polímeros de monómero de etileno dieno, a temperaturas de aproximadamente 120 °C a aproximadamente 250 °C para los polietilenos más convencionales y copolímeros de etileno y estireno.

Una polimerización en solución puede realizarse generalmente a presiones de 100 a 4500 psig (de 0,7 a 31 MPa). Sin embargo, en algunas realizaciones el proceso de esta divulgación utiliza una presión de al menos 10,3 MPa.

Los comonómeros de olefina adecuados pueden ser el etileno y las mono- y di-olefinas C_{3-20}. Comonómeros de

ejemplo incluyen alfa olefinas C_{3-12} que están sin sustituir o están sustituidas con hasta dos radicales alquilo C_{1-6}, monómeros aromáticos de vinilo C_{8-12} que están sin sustituir o están sustituidos con hasta dos sustituyentes seleccionados de radicales alquilo C_{1-4}, diolefinas C_{4-12} de cadena lineal o cíclica que están sin sustituir o están sustituidas por un radical alquilo C_{1-4}. Ejemplos ilustrativos no limitativos de tales alfa-olefinas son uno o más de propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno y 1-deceno, estireno, alfa metilestireno, p-terc-butil estireno y las olefinas cíclicas de anillo restringido, tales como ciclobuteno, ciclopenteno, diciclopentadieno norborneno, norbornenos sustituidos con alquilo, norbornenos sustituidos con alquenilo y similares (por ejemplo, 5-metilen-2-norborneno y 5-etiliden-2-norborneno, biciclo-(2,2,1)-hepta-2,5-dieno).

En algunas realizaciones, los polímeros de polietileno que pueden prepararse de acuerdo con la presente divulgación pueden incluir no menos del 60, por ejemplo, no menos del 70 % en peso de etileno y el resto una o más alfa olefinas C_{4-10}, por ejemplo elegidas entre 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno. El polietileno preparado de acuerdo con la presente divulgación puede ser polietileno lineal de baja densidad que tiene una densidad de aproximadamente 0,910 a 0,935 g/cc o polietileno (lineal) de alta densidad que tiene una densidad superior a 0,935 g/cc. La presente divulgación también podría ser útil para preparar polietileno que tenga una densidad inferior a 0,910 g/cc, los denominados polietilenos de muy baja y ultrabaja densidad.

La presente divulgación también se puede utilizar para preparar co- y ter-polímeros de etileno, propileno y opcionalmente uno o más monómeros de dieno. En algunas realizaciones, dichos polímeros contendrán de aproximadamente el 50 a aproximadamente el 75 % en peso de etileno, por ejemplo de aproximadamente el 50 al 60 % en peso de etileno y correspondientemente del 50 al 25 % en peso de propileno. Una parte de los monómeros, por ejemplo el monómero de propileno, puede reemplazarse por una diolefina conjugada. La diolefina puede estar presente en cantidades de hasta el 10 % en peso del polímero, o por ejemplo, en cantidades de aproximadamente el 3 al 5 % en peso. El polímero resultante puede tener una composición que comprende del 40 al 75 % en peso de etileno, del 50 al 15 % en peso de propileno y hasta el 10 % en peso de un monómero de dieno para proporcionar el 100 % en peso del polímero. Ejemplos preferidos pero no limitativos de dienos son diciclopentadieno, 1,4-hexadieno, 5-metilen-2-norborneno, 5-etiliden-2-norborneno y 5-vinil-2-norborneno. En algunas realizaciones, los dienos son 5-etiliden-2-norborneno y 1,4-hexadieno.

Otros polímeros de olefina que pueden prepararse de acuerdo con la presente divulgación pueden ser determinados por un experto en la materia utilizando pruebas no inventivas.

En algunas realizaciones, los polímeros preparados de acuerdo con la presente divulgación tienen un peso molecular (Mn) superior a aproximadamente 20.000 (por ejemplo, entre 25.000 y 125.000).

En la polimerización en solución, los monómeros se disuelven/dispersan en el disolvente antes de alimentarse al primer reactor o, para monómeros gaseosos, el monómero puede alimentarse al reactor para que se disuelva en la mezcla de reacción. Antes de mezclar, el disolvente y los monómeros generalmente se purifican para eliminar restos polares. Los restos polares o tóxicos para el catalizador incluyen agua, oxígeno, impurezas metálicas, etc. En algunas realizaciones, se toman medidas antes de proporcionar los mismos en el recipiente de reacción, por ejemplo mediante tratamiento químico o técnicas de separación cuidadosas después o durante la síntesis o preparación de los diversos componentes. La purificación de la materia prima antes de su introducción en el disolvente de reacción sigue prácticas estándar en la técnica, p. ej., tamices moleculares, lechos de alúmina y catalizadores de retirada de oxígeno, se utilizan para la purificación de monómeros, alfa-olefina y dieno opcional. El propio disolvente también (por ejemplo, hexano y tolueno) se trata de manera similar. En algunos casos, como medida de precaución, se puede utilizar un exceso de activadores eliminadores en el proceso de polimerización.

La materia prima se puede calentar antes de alimentarla al reactor. Sin embargo, en muchos casos se desea eliminar el calor del reactor para que la materia prima pueda estar a temperatura ambiente para ayudar a enfriar el reactor.

En algunas realizaciones, los componentes del catalizador pueden mezclarse previamente en el disolvente para la reacción o alimentarse como corrientes separadas al reactor. En algunos casos, la premezcla es deseable para proporcionar un tiempo de reacción para los componentes del catalizador antes de entrar en la reacción. Esta técnica de "mezclado en línea" se describe en varias patentes a nombre de DuPont Canada Inc. Por ejemplo, que se describe en la patente de Estados Unidos n.° 5.589.555 expedida el 31 de diciembre de 1996.

El sistema de reactor puede incluir uno o más reactores. Se conoce bien el uso de dos de estos reactores, en serie, cada uno de los cuales puede hacerse funcionar para lograr diferentes características de peso molecular del polímero. El tiempo de residencia en el sistema del reactor dependerá del diseño y la capacidad del reactor y del caudal del disolvente y monómero al reactor. Al abandonar el sistema de reactor, el disolvente se retira y el polímero resultante se recupera de manera convencional.

El proceso de esta divulgación permite convertir (polimerizar) del 70 al 95 % del etileno que se alimenta a un reactor en un tiempo de residencia (también conocido como tiempo muerto) de 0,5 a 5 minutos. Por motivos de claridad, esta tasa de conversión debe alcanzarse en al menos un reactor. Sin embargo, si se emplea un segundo o más reactores, no es necesario (en todas las realizaciones) lograr esta velocidad de reacción en todos los reactores.

Ejemplos

Parte 1: Manejo de Productos Químicos y Procedimientos Comunes

El etileno se adquirió de Praxair como el tipo de polímero. El etileno se purificó y secó haciendo pasar el gas a través de una serie de lechos de purificación que incluían alúmina, tamices moleculares 13X y un lecho de desoxigenación convencional.

El 1-octeno comprado se secó almacenando un lote de 1 litro sobre un tamiz molecular 3A.

El metanol se adquirió como calidad GR ACS de EMD Chemicals.

El xileno se compró de Univar. Se purificó y secó haciéndolo pasar a través de un catalizador de desoxigenación, alúmina y lechos de tamiz molecular 3A y 13X). El ciclohexano se adquirió de Univar. Se purificó y secó haciéndolo pasar a través de un catalizador de desoxigenación, lechos de alúmina y lechos de tamiz molecular 3A y 13X.

Se compraron tamices moleculares 13x de Grace Davison y se almacenaron en un almacenamiento general de laboratorio. Antes de ser utilizado como agente secante, los tamices moleculares se calentaron durante 16 horas a 360 °C para activarlos y luego se bombearon a una caja de manipulación con guantes a vacío dinámico completo durante al menos 3 horas. Tamices moleculares 3A: Los gránulos se activaron de la misma manera.

El tetrakis(pentafluorofenil)borato de trifenilmetilcarbenio ["borato de tritilo"] se adquirió de Albemarle y se utilizó sin purificación adicional.

El metilaluminoxano-7 modificado (MMAO-7) se adquirió como una solución al 7 % en peso en ISOPAR™ E de Akzo Nobel Polymer Chemicals. Estaba contenido en un cilindro piroseguro y se utilizó tal como se recibió en una caja de manipulación con guantes.

El 2,6-di-*terc*-butil-4-etilfenol (BHEB) se adquirió como un compuesto puro al 99 % y se usó sin purificación adicional.

El catalizador se fabricó utilizando técnicas generalmente conocidas por los expertos en la materia y también divulgadas en la solicitud de patente de EE. UU. n.° 20150337062 (Demirors *et al.*; de Dow Global).

Parte 2: Polimerización y caracterizaciones de polímeros

Todos los experimentos de polimerización descritos a continuación se realizaron usando un reactor de polimerización en solución continua. El proceso es continuo en todas las corrientes de alimentación (disolvente, monómeros y catalizador) y en la eliminación del producto. Todas las corrientes de alimentación se purificaron antes del reactor mediante contacto con diversos medios de absorción para eliminar las impurezas que apagan el catalizador, tales como agua, oxígeno y materiales polares como saben los expertos en la materia. Todos los componentes se almacenaron y manipularon bajo una atmósfera de nitrógeno purificado.

Todos los ejemplos siguientes se llevaron a cabo en un reactor de 71,5 cc de volumen interno. En cada experimento, la alimentación volumétrica al reactor se mantuvo constante y, como consecuencia, también lo fue el tiempo de residencia del reactor.

Las soluciones de catalizador se bombearon al reactor de forma independiente y no hubo contacto previo entre el activador y el catalizador. Debido a la baja solubilidad de los catalizadores, activadores y MAO en ciclohexano, las soluciones se prepararon en tolueno. El catalizador se activó *in situ* (en el reactor de polimerización) a la temperatura de reacción en presencia de los monómeros. Las polimerizaciones se llevaron a cabo en ciclohexano a una presión de 10,3 MPa. Se suministró etileno al reactor mediante un medidor de flujo másico térmico calibrado y se disolvió en el disolvente de reacción antes del reactor de polimerización. Si se usó comonómero, también se premezcló con el etileno antes de entrar al reactor de polimerización. En estas condiciones, la conversión de etileno es una variable dependiente controlada por la concentración del catalizador, temperatura de reacción y actividad del catalizador.

La temperatura interna del reactor se controla mediante un termopar en el medio de polimerización y puede regularse en el punto de consigna a +/- 0,5 °C. Aguas abajo del reactor se redujo la presión desde la presión de reacción 10,3 MPa hasta la presión atmosférica. Luego se recuperó el polímero sólido como una suspensión en el disolvente condensado y se secó en una estufa de vacío antes del análisis.

La conversión de etileno se determinó mediante un cromatógrafo de gases en línea exclusivo. La constante de velocidad de polimerización promedio Kp se calculó en base al tiempo muerto del reactor, la concentración del catalizador y la conversión de etileno y se expresa en l/(mmol*min).

Kp se calcula como Kp = (Q/(100-Q)) x (1/TM) x (1/HUT)

donde:

Q = el porcentaje de conversión de etileno
TM = concentración del catalizador del reactor en mM
HUT = tiempo muerto en el reactor en minutos

Los resultados de la polimerización se muestran en la Tabla 1.

Análisis de polímeros

El análisis por GPC se llevó a cabo utilizando un GPC Waters 150C usando 1,2,4-triclorobenceno como fase móvil a 140 °C. Las muestras se prepararon disolviendo el polímero en el disolvente de la fase móvil en un horno externo al 0,1 % (p/v) y se procesaron sin filtración. Los pesos moleculares se expresan como equivalentes de polietileno con una desviación típica relativa del 2,9 % y del 5,0 % para el promedio en número (Mn) y el promedio en peso (Mw), respectivamente. La polidispersidad ("PD") es Mw/Mn.

Las densidades de los polímeros se midieron utilizando placas prensadas (ASTM D-1928-90) con un densitómetro.

Las frecuencias de ramificación del polímero (SBr) y la insaturación del polímero se determinaron mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR). El instrumento utilizado fue un espectrofotómetro IR Nicolet 750 Magna.

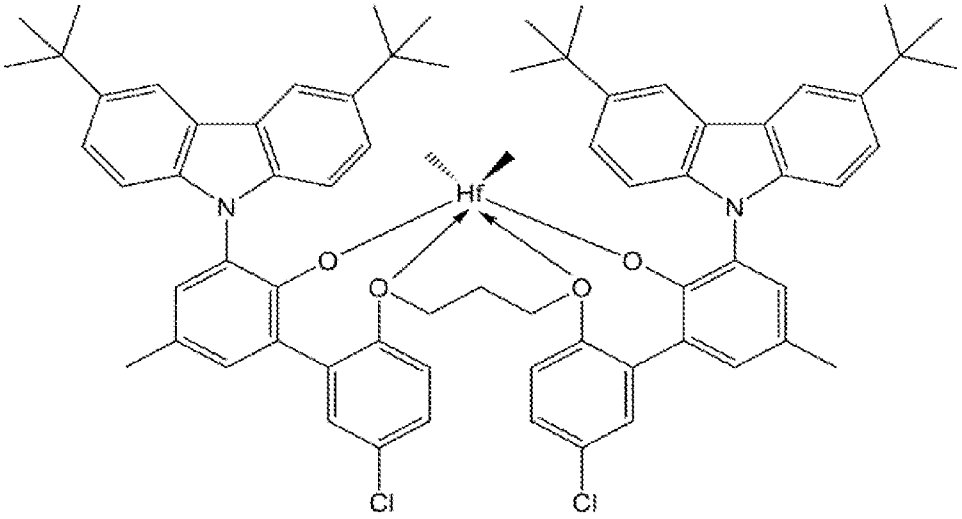
Los datos de insaturación se muestran en la Tabla 2. Los datos de la Tabla 2 ilustran que, en las condiciones de polimerización de estos ejemplos, el nivel de insaturación puede controlarse (incrementarse) aumentando la temperatura de polimerización. (Los números de serie en la Tabla 2 corresponden a los de la Tabla 1).

TABLA 1

Actividad del catalizador y peso molecular del polímero en distintas condiciones de proceso										
N.° de ejecución	Temp. del reactor (°C)	C2 g/l	C8/C2 (p/p)	Q (%)	Kp (1/mM*min)	Mw (10^{-3})	EP	SBr/1000C	Catalizador uM	Al/Hf
1	220	160	0,3	89,62	677	132,4	2,3	14,6	4,9	4,1
2	220	180	0,3	89,66	463	123,0	2,0	14,9	7,2	2,8
3	190	130	0,3	90,20	1826	203,3	2,1	15,4	1,9	10,3
4	190	180	0,3	90,52	620	154,1	2,2	13,9	5,9	3,4
5	160	100	0,3	90,58	10682	326,6	2,3	16,7	0,35	57,8
6	160	100	0,3	90,28	6449	297,1	2,3	17,1	0,56	36,1
7	160	100	0,5	89,57	5962	295,4	2,3	27,8	0,56	53,9
8	160	100	0,7	89,45	5887	263,6	2,3	35,8	0,56	36,1
C2= etileno C8= octeno										

El flujo total de disolvente y etileno fue de 27,5 ml por minuto, lo que proporciona tiempos muertos (HUT) de entre 2,1 minutos (para el caudal de etileno de 75 gramos de etileno por litro de alimentación) y 1,9 minutos (para el caudal de etileno de 120 gramos de etileno por litro de alimentación).

El catalizador usado en todos los ejemplos se describe mediante la siguiente fórmula:



El catalizador se activó con metilalumoxano (MAO) y borato de tritilo. La concentración del catalizador del reactor (expresada como uM de Hf) se muestra en la Tabla 1, al igual que la relación molar Al/Hf. Se usó borato de tritilo en una relación molar de B:Hf de 1:2/1 en todos los experimentos. También se utilizó BHEB en una relación molar (BHEB: Al) de 0,3:1 en todos los experimentos.

TABLA 2

Niveles de insaturación		
Ensayo n.°	Temperatura del reactor (°C)	Insaturación (vinilos por 1000 átomos de carbono)
2	220	0,22
4	190	0,19
6	160	0,1
8	160	0,09

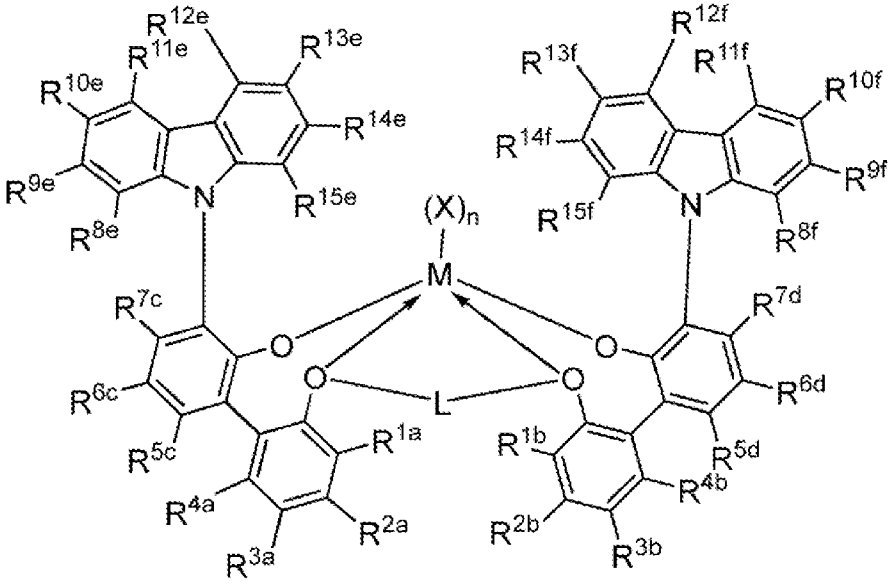
Aplicabilidad industrial

Se divulga la copolimerización de etileno y comonómero(s). Los polímeros resultantes son adecuados para la preparación de una amplia variedad de productos, tales como juguetes de plástico, piezas y perfiles de plástico y películas de plástico.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la (co)polimerización de etileno y, opcionalmente, al menos un comonómero de alfa olefina C_3 a C_{10} en donde dicho proceso se realiza en condiciones de polimerización en solución usando un sistema catalítico que comprende:

A) un catalizador definido por la fórmula:



M es titanio, zirconio o hafnio, estando cada uno independientemente en un estado de oxidación formal de +4;
n es 2;
cada X es, independientemente, un ligando monodentado;
X se elige de tal manera que el complejo metal-ligando de fórmula (I) sea, en su conjunto, neutro;
L es hidrocarbileno o heterohidrocarbileno, en donde el hidrocarbileno tiene una porción que comprende una cadena principal de conexión de 1 átomo de carbono a 6 átomos de carbono que une los átomos de O en la fórmula (I) y el heterohidrocarbileno tiene una porción que comprende una cadena principal de conexión de 1 átomo de carbono a 6 átomos que une los átomos de O en la fórmula (I), en donde cada átomo de la cadena principal del conector de 1 átomo a 6 átomos del heterohidrocarbileno es independientemente un átomo de carbono o un heteroátomo, en donde cada heteroátomo es, independientemente, O, S, S(O), $S(O)_2$, $Si(R^C)_2$, $Ge(R^C)_2$, $P(R^P)$ o $N(R^N)$, en donde independientemente cada R^C es hidrocarbilo (C1-C18) no sustituido o los dos R^C se toman juntos para formar un alquileno (C2-C19), cada R^P es hidrocarbilo (C1-C18) no sustituido; y cada R^N es hidrocarbilo (C1-C18) no sustituido, un átomo de hidrógeno o está ausente;
cada R^{1a}, R^{1b}, R^{2a}, R^{2b}, R^{3a}, R^{3b}, R^{4a}, R^{4b}, R^{5c}, R^{5d}, R^{6c}, R^{6d}, R^{7c}, R^{7d}, R^{8e}, R^{8f}, R^{9e}, R^{9f}, R^{10e}, R^{10f}, R^{11e}, R^{11f}, R^{12e}, R^{12f}, R^{13e}, R^{13f}, R^{14e}, R^{14f}, R^{15e}, R^{15f} es, independientemente, un átomo de hidrógeno; hidrocarbilo; heterohidrocarbilo; o átomo de halógeno;

B) y un activador, en donde dicha polimerización en solución se realiza en las siguientes condiciones:

1) una concentración de alimentación de etileno de 70 a 200 gramos por litro de disolvente de alimentación;
2) una presión de 10,3 a 31 MPa;
3) un tiempo de residencia en el reactor de 0,5 a 5 minutos, con la condición de que del 50 al 95 % en peso del etileno presente en dicha alimentación se convierta en polímero dentro de dicho tiempo de residencia de 0,5 a 5 minutos, con la condición de que la polimerización se realice a una temperatura superior a 160 °C para producir un polímero de etileno con un grado de insaturación superior a 0,1 grupos vinilo por 1000 átomos de carbono, medido por espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier.

2. El proceso de la reivindicación 1, en donde dicho L es hidrocarbileno y comprende un conector de 1 átomo de carbono a 6 átomos de carbono.

3. El proceso de la reivindicación 1, en donde dicho al menos un comonómero de C_3 a C_{10} se elige entre propileno; 1-buteno; 1-hexeno y 1-octeno.

4. El proceso de la reivindicación 1, en donde la relación entre el número total de moles de uno o más complejos metal-ligando de dicho catalizador y el número total de moles de dicho activador es de 1:10.000 a 1:100.

5. El proceso de la reivindicación 1, en donde dicho activador comprende un ácido de Lewis neutro.

6. El proceso de la reivindicación 5, en donde dicho ácido de Lewis neutro es un compuesto metálico del Grupo 13 que contiene de 1 a 3 sustituyentes hidrocarbilo.

7. El proceso de la reivindicación 6, en donde dicho compuesto metálico del Grupo 13 se selecciona de un tri(hidrocarbil)-aluminio sustituido o de un compuesto tri(hidrocarbil)-boro.

8. El proceso de la reivindicación 1, en donde dicho activador comprende un activador iónico de boro.

9. El proceso de la reivindicación 1, en donde dicho activador comprende un activador iónico de boro y un alumoxano.

10. El proceso de la reivindicación 1, en donde dicho M es hafnio.

11. El proceso de la reivindicación 10, en donde dicho activador comprende un activador iónico de boro y un alumoxano.

12. El proceso de la reivindicación 11, en donde la relación molar de boro en dicho activador iónico de boro al hafnio en dicho catalizador es de 1:1 a 2:1 y la relación molar de aluminio en dicho alumoxano al hafnio en dicho catalizador es de 2:1 a 1000:1.

13. El proceso de la reivindicación 1, en donde dicho catalizador se define por la fórmula:

