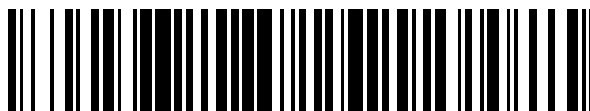


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 388 016**

51 Int. Cl.:
C08F 10/00 (2006.01)
C08F 2/38 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08851904 .6**
96 Fecha de presentación: **19.11.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2231723**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **29.09.2010**

54 Título: **Procedimientos de fabricación de poliolefinas**

30 Prioridad:
20.11.2007 US 3792

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
05.10.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
05.10.2012

73 Titular/es:
Univation Technologies, LLC
5555 San Felipe Suite 1950
Houston, TX 77056, US

72 Inventor/es:
DAVIS, Mark B.;
KAO, Sun-Chueh y
KWALK, Tae Hoon

74 Agente/Representante:
Carpintero López, Mario

ES 2 388 016 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

Procedimientos de fabricación de poliolefinas

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a la producción de poliolefina y, más particularmente, la invención se refiere a controlar las propiedades del producto durante la polimerización de las poliolefinas.

Antecedentes

10 El término "bimodal" o "multimodal", aplicado a las resinas de poliolefina, normalmente significa que la resina tiene al menos dos intervalos distintos de peso molecular que pueden proporcionar las propiedades deseadas al producto con una gran variedad. Normalmente, las resinas bimodales se fabricaban en dos reactores distintos conectados en serie, por ejemplo un producto que tiene un primero peso molecular se movió directamente desde una primera zona de reacción en la que se fabricó y se introdujo en una segunda zona de reacción, que normalmente proporciona diferentes condiciones de polimerización para fabricar una composición polimérica. Los procedimientos de dos etapas son difíciles de controlar y, lo que quizá es más importante, tienen una gran desventaja. Además, con frecuencia, los productos poliméricos no se mezclan de forma homogénea en cuanto a que al menos algunas partículas son completamente de una modalidad o de la otra. Por tanto, es deseable encontrar modos de fabricar poliolefinas bimodales homogéneas en un único reactor.

15 Como alternativa, un enfoque de la fabricación de composiciones de poliolefina bimodales en un único reactor ha sido usar un sistema catalizador mixto, en el que un componente catalizador fabrica un producto principalmente de peso molecular bajo (PMB) y el otro componente catalizador produce un producto principalmente de peso molecular alto (PMA). Por ejemplo, los catalizadores bimodales a menudo se usan para copolimerizar polímeros que tienen dos pesos moleculares medio usando un sistema de un único catalizador. Incluyendo estos componentes catalizadores en el mismo sistema catalizador se puede producir un producto bimodal. El polímero que tiene diferentes pesos moleculares se mezcla a nivel molecular, de modo que proporciona un producto polimérico que carece relativamente de geles en comparación con productos similares fabricados en procedimientos en reactor por etapas o en reactor en serie o mezclando las dos resinas unimodales distintas.

20 El control de la proporción de los componentes en el producto o composición polimérico bimodal es un problema significativo de la fabricación. Las propiedades de producto de las resinas bimodales a menudo son sensibles a la división del componente. Por ejemplo, en la fabricación de una película fina de alta densidad y alto peso molecular, para alcanzar la especificación deseada puede ser necesario controlar la división del componente en un 2 % del punto fijado.

25 El porcentaje en peso o "división" del PMA y PMB en el producto polimérico total se ve considerablemente influido por la cantidad relativa de cada tipo de catalizador en el sistema catalizador. Aunque en teoría, se podría generar un sistema catalizador que contiene cantidades adecuados de cada catalizador y usar para producir la división deseada en un caso concreto, en la práctica, el uso de dicho sistema sería difícil, ya que las productividades relativas de los componentes catalizadores pueden variar con las modificaciones en las condiciones del reactor o los niveles de contaminación.

30 Un técnica para cambiar las propiedades de flujo de una resina bimodal es cambiando la división del componente resina, o fracción en peso del componente PMA en el producto. Modificando las cantidades relativas de los componentes de PMA y PMB en la resina, también se pueden modificar las propiedades de flujo. Por desgracia, en algunos casos, cambiar la división afecta a más de una variable. En algunos productos, cambiar la división del PMA en un porcentaje bajo puede afectar significativamente al índice de flujo de la resina y a al índice de fluidez (MFR).

35 El MFR es una proporción entre dos mediciones del índice de fluidez diferentes y se usa para cuantificar la seudoplasticidad del polímero. Como se sabe, las mediciones del índice de flujo miden la velocidad de extrusión de los termoplásticos a través de un orificio a una temperatura y carga prescritas, y a menudo se usan como medio para discernir el peso molecular del polímero global.

40 En general, en la técnica se cree que reducir la concentración de hidrógeno durante la polimerización usando un sistema de catalizador bimodal incrementaría el MFR del producto aumentando la diseminación de los componentes del producto de PMA y PMB. El documento WO2005/100414 divulga un procedimiento para fabricar poliolefinas con un MFR Diana y un OF Diana en un único reactor que contiene un sistema catalizador de dos componentes. El documento US2005/085600 divulga un procedimiento similar. No obstante, en ninguno de los documentos se trata sobre una tendencia a la inversión de la evolución del MFR cuando se aplica una acción de conexión para mantener el IF en un valor diana.

Resumen

45 La presente invención está, en general, dirigida a varios sistemas y procedimientos para producir y/o controlar las propiedades de un producto de poliolefina.

Un procedimiento para fabricar una composición de poliolefina de acuerdo con una realización incluye poner en contacto uno o más monómeros olefínicos en un único reactor que contiene un sistema catalizador de dos componentes que comprende un primer componente catalizador y un segundo componente catalizador, en el que cada uno tiene una productividad del catalizador y una respuesta del agente de transferencia de cadena; en el que el único reactor tiene una concentración del agente de transferencia de cadena; en el que la respuesta del agente de transferencia de cadena una sensibilidad diferente de la del primer componente catalizador; en el que la polimerización de los monómeros olefínicos se efectúa para producir un polímero olefínico que tiene un índice de fluidez; en el que el primer componente catalizador produce una fracción de alto peso molecular (PMA) del polímero y el segundo componente catalizador produce una fracción de peso molecular bajo (PMB) del polímero, que altera la concentración del agente de transferencia de cadena presente en el reactor para mover los picos de las fracciones de PMA y PMB del polímero en la misma dirección de modo que la alteración también produce un cambio del índice de fluidez del polímero en una primera dirección; y ajustar al menos una condición en el reactor para alcanzar una división del peso molecular en la que el cambio en el índice de fluidez invierte la dirección, en el que el polímero además tiene un índice de flujo y, adicionalmente, comprende mantener el índice de flujo del polímero a aproximadamente un nivel diana después de ajustar al índice de flujo que el polímero tenía antes de ajustar.

Breve descripción de las figuras

La Figura 1 es una representación esquemática de los procedimientos generales, sistemas y/o aparatos de ciertas realizaciones de la invención.

La Figura 2 es una representación esquemática de los procedimientos generales, sistemas y/o aparatos de ciertas realizaciones de la invención.

La Figura 3 es una representación esquemática de los procedimientos generales, sistemas y/o aparatos de ciertas realizaciones de la invención.

La Figura 4 es una representación esquemática de los procedimientos generales, sistemas y/o aparatos de ciertas realizaciones de la invención, que ilustra la implementación en un sistema de reactor de polimerización en fase de gas.

La Figura 5 es una representación esquemática de los procedimientos generales, sistemas y/o aparatos de ciertas realizaciones de la invención, que ilustra la implementación en un sistema de reactor de polimerización en fase de gas.

La Figura 6 es una representación esquemática de los procedimientos generales, sistemas y/o aparatos de ciertas realizaciones de la invención, que ilustra la implementación en un sistema de reactor de polimerización en fase líquida.

Descripción detallada

Antes de divulgar y describir los presentes compuestos, componentes, composiciones y/o procedimientos, debe entenderse que, a menos que se indique lo contrario, la presente invención no está limitada a compuestos, componentes, composiciones, reactantes, condiciones de reacción, ligandos, estructuras de metaloceno o similares, ya que éstos pueden variar, a menos que se especifique otra cosa. Se entenderá también que la terminología usada en el presente documento es para el propósito de describir solo realizaciones particulares y no se desea que sea limitante.

También cabe indicar que, como se usa en la presente memoria descriptiva y las reivindicaciones adjuntas, las formas en singular "uno", "una" y "el/la" incluyen las referencias en plural, a menos que se especifique lo contrario. Por tanto, por ejemplo, la referencia a "un grupo saliente" como en un resto "sustituido con un grupo saliente" incluye más de un grupo saliente, de modo tal que el resto puede estar sustituido con dos o más de estos grupos. De un modo similar, la referencia a un "átomo de halógeno", como en un resto "sustituido con un átomo de halógeno" incluye más de un átomo de halógeno, de modo tal que el resto puede estar sustituido con dos o más átomos de halógeno, la referencia a un "sustituyente" incluye uno o más sustituyentes, la referencia a "un ligando" incluye uno o más ligandos, y similares. La descripción siguiente se realiza con el fin de ilustrar los principios generales de la presente invención y no se pretende que limite los conceptos de la invención reivindicados en el presente documento. Además, se pueden usar características concretas descritas en el presente documento en combinación con otras características descritas en cada una de las diversas posibles combinaciones y permutaciones.

Como se usa en el presente documento, toda referencia a la Tabla Periódica de los Elementos y grupos de la misma se hace respecto al NEW NOTATION publicado en el HAWLEY'S CONDENSED CHEMICAL DICTIONARY, Décimotercera Edición, John Wiley & Sons, Inc., (1997) (reproducido con autorización de la IUPAC), a menos que se indique lo contrario.

La presente invención está ampliamente dirigida a varios sistemas y procedimientos para controlar las propiedades de un producto de poliolefina de múltiples componentes.

Un procedimiento general 10 para fabricar una poliolefina se pueden describir, por ejemplo, con referencia a la Figura 1, en la que, en la etapa 12, uno o más monómeros olefínicos se ponen en contacto en un único reactor que contiene un sistema de catálisis de dos componentes que comprende un primer componente catalizador y un segundo componente catalizador, en el que cada uno tiene una productividad catalizadora y una respuesta de agente de transferencia de cadena; teniendo el reactor único una concentración del agente de transferencia de cadena; en el que la respuesta del agente de transferencia de cadena del segundo catalizador tiene una sensibilidad diferente a la del primer componente catalizador. En la etapa 14, la polimerización del monómero olefínico se efectúa para producir un polímero olefínico que tiene un índice de fluidez; en el que el primer componente catalizador produce una fracción de alto peso molecular (PMA) del polímero y el segundo componente catalizador produce una fracción de bajo peso molecular (PMB) del polímero. En la etapa 16, la concentración del agente de transferencia de cadena presente en el reactor se altera para mover dos picos de las fracciones de PMA y PMB del polímero en la misma dirección, alteración que también hace que el índice de fluidez del polímero cambie en una primera dirección. En la etapa 18, se ajusta al menos una condición en el reactor para alcanzar una división de peso molecular en el que el campo del índice de fluidez invierte la dirección.

Un procedimiento general 20 para fabricar una poliolefina se pueden describir, por ejemplo, con referencia a la Figura 2, en la que, en la etapa 22, uno o más monómeros olefínicos se ponen en contacto en un único reactor que contiene un sistema de catálisis de dos componentes que comprende un primer componente catalizador y un segundo componente catalizador, en el que cada uno tiene una productividad catalizadora y una respuesta de agente de transferencia de cadena; teniendo el reactor único una concentración del agente de transferencia de cadena; en el que la respuesta del agente de transferencia de cadena del segundo catalizador tiene una sensibilidad diferente a la del primer componente catalizador. En la etapa 24, la polimerización del monómero olefínico se efectúa para producir un polímero olefínico que tiene un índice de fluidez y un índice de flujo; en el que el primer componente catalizador produce una fracción de alto peso molecular (PMA) del polímero y el segundo componente catalizador produce una fracción de bajo peso molecular (PMB) del polímero. Reducir la concentración del agente de transferencia de cadena presente en el reactor al tiempo que se mantiene aproximadamente un índice de flujo constante hace que disminuya el índice de fluidez.

Un procedimiento general 30 para fabricar un polietileno adecuado para el moldeo por soplado se puede describir, por ejemplo, con referencia a la Figura 3, en la que, en la etapa 32, al menos etileno se pone en contacto en un único reactor con un sistema de catálisis de dos componentes que comprende un primer componente catalizador y un segundo componente catalizador, en el que cada uno tiene una productividad catalizadora y una respuesta de hidrógeno; teniendo el reactor único una concentración de hidrógeno; en el que la respuesta del agente de transferencia de cadena del segundo componente catalizador tiene una sensibilidad diferente a la del primer componente catalizador. En la etapa 34, la polimerización del etileno se efectúa para producir polietileno que tiene un índice de fluidez y un índice de flujo; en el que el primer componente catalizador produce una fracción de alto peso molecular (PMA) del polietileno y el segundo componente catalizador produce una fracción de bajo peso molecular (PMB) del polietileno. Reducir la concentración de hidrógeno presente en el reactor al tiempo que se mantiene un índice de flujo constante hace que disminuya el índice de fluidez.

Detalles adicionales de la fabricación de poliolefinas, incluidos aparatos específicos adaptados de este modo, se describen más adelante y cada uno de los detalles que se describen más adelante se consideran específicamente en diversas combinaciones con estos y otros enfoques generalmente preferidos descritos en el presente documento.

Aunque la presente invención es aplicable a la producción de poliolefinas en fase gaseosa, los amplios conceptos y enseñanzas del presente documento tienen aplicabilidad a muchos tipos de procedimientos, incluidos, entre otros, sistemas de reactor con catalizador en fase gaseosa, fase gaseosa/sólida, fase líquida/sólida, fase gaseosa/líquida y fase gaseosa/líquida/sólida, incluidos los sistemas de reactor con catalizador polimerizado; sistemas de preparación con carga discontinua en fase gaseosa, fase gaseosa/sólida, fase líquida/sólida, fase gaseosa/líquida y fase gaseosa/líquida/sólida.

Para facilitar la comprensión del lector, además de para introducir las diversas realizaciones de la invención en un contacto, gran parte de la descripción siguiente se presentará en términos de un sistema de producción comercial de polietileno en fase gaseosa. Debe tenerse en cuenta que esto se realiza únicamente a modo de ejemplo no limitante.

El uso de los procedimientos y sistemas como se describen en el presente documento da lugar a una producción continua de poliolefina fiable, comercialmente útil y rentable. Además, el uso de la metodología presentada en el presente documento da lugar a polímeros con las propiedades físicas no disponibles hasta ahora.

Los procedimientos descritos en el presente documento pueden ser útiles en cualquier proceso de reacción, incluido el proceso de polimerización, procesos de solución, suspensión espesa y de alta presión. En un aspecto, la invención crea un polímero adecuado para moldeo por soplado, con propiedades no disponibles hasta ahora.

Proceso de polimerización

En cada uno de los enfoques y/o realizaciones generalmente preferidos mencionados anteriormente, los polímeros se pueden fabricar en diversos procedimientos, incluidos, entre otros, sistemas de reactor de fase gaseosa, fase

gaseosa/líquida, fase sólida/líquida, fase gaseosa/líquida y fase gaseosa/líquida/sólida, incluidos sistemas de reactor de polimerización; sistemas de transferencia de masa de fase gaseosa, fase gaseosa/sólida, fase líquida/sólida, fase gaseosa/líquida y fase gaseosa/líquida/sólida; sistemas de mezclador de fase gaseosa, fase gaseosa/sólida, fase líquida/sólida, fase gaseosa/líquida y fase gaseosa/líquida/sólida; sistemas de calentamiento o enfriamiento de fase gaseosa, fase gaseosa/sólida, fase líquida/sólida, fase gaseosa/líquida y fase gaseosa/líquida/sólida; sistemas de secado de fase gaseosa/sólida y de fase gaseosa/sólida/líquida.

Sistemas de reactor de polimerización en lecho fluido

En cada uno de los enfoques y/o realizaciones generalmente preferidos mencionados anteriormente, el reactor puede formar parte de un sistema de reactor de polimerización de lecho fluido. Las reacciones de polimerización en fase gaseosa se pueden llevar a cabo en reactores de polimerización de lecho fluido y también se pueden formar en sistemas de reactor agitado o de tipo pala (p. ej., sistemas de lecho agitado), que incluyen sólidos en un entorno gaseoso. Aunque la discusión siguiente tratará los sistemas de lecho fluido, en los que se ha encontrado que la presente invención es preferida y especialmente ventajosa, debe entenderse que los conceptos generales en relación con el uso de aditivos de continuidad que contienen un secuestrante, que se ha mencionado que son relevantes para los sistemas de lecho fluido preferidos, también se pueden adaptar a los sistemas de reactor agitado o de tipo paleta.

En general, un lecho fluido incluye un lecho de partículas en las que está alterada la fricción estática entre las partículas. En cada uno de los enfoques y/o realizaciones generalmente preferidos mencionados anteriormente, el sistema de lecho fluido puede ser un sistema de lecho fluido abierto o un sistema de lecho fluido cerrado. Un sistema de lecho fluido abierto puede comprender uno o más fluidos y uno o más tipos de partículas sólidas fluidas y que tienen una o más superficies de lecho fluido que se exponen a una atmósfera no controlada abierta. Por ejemplo, un sistema de lecho fluido abierto puede ser un contenedor abierto, tal como un tanque abierto por la parte superior o un pozo abierto de un reactor discontinuo o de un reactor de lotes paralelos (p. ej., cámara de microtitulación). Como alternativa, el sistema de lecho fluido puede ser un sistema de lecho fluido cerrado. Un sistema de lecho fluido cerrado puede comprender uno o más fluidos y uno o más tipos de partículas fluidas que generalmente están unidos por una barrera, de modo que los fluidos y las partículas están restringidos. Por ejemplo, un sistema de lecho fluido cerrado puede incluir un conducto (p. ej., para transporte de partículas); un sistema de lecho fluido en recirculación, tal como el sistema de reactor de polimerización de lecho fluido de la Figura 4; cualquiera de los cuales puede estar asociado con varias aplicaciones residenciales, comerciales y/o industriales.

Un sistema de lecho fluido cerrado puede estar en comunicación fluida con un sistema de lecho fluido abierto. La comunicación fluida entre un sistema de lecho fluido cerrado y un sistema de lecho fluido abierto puede aislarse usando, por ejemplo, una o más válvulas. Dichas válvulas de aislamiento se pueden configurar para un flujo de fluido unidireccional, tal como, por ejemplo, una válvula de alivio de presión o una válvula de retención. En general, el sistema de lecho fluido (ya sea abierto o cerrado) se puede definir mediante límites fabricados (p. ej., artificial) que comprenden una o más barreras. La una o más barreras que definen los límites fabricados pueden estar hechos, en general, de materiales naturales o no naturales. Asimismo, en general, el sistema de lecho fluido (ya sea abierto o cerrado) puede ser un sistema de flujo, tal como un sistema de flujo continuo o un sistema de flujo semicontinuo (p. ej., flujo intermitente), un sistema discontinuo o un sistema semi-discontinuo (en ocasiones también denominado sistema semicontinuo). En muchos casos, los sistemas de lecho fluido que son sistemas de flujo son sistemas de lecho fluido cerrado.

El lecho fluido en realizaciones preferidas está formado, en general, por flujo de un fluido gaseoso en una dirección opuesta a la gravedad. El arrastre friccional del gas sobre las partículas sólidas supera la fuerza de gravedad y suspende las partículas en un estado fluido denominado lecho fluido. Para mantener un lecho fluido viable, la velocidad del gas superficial a través del lecho debe superar el flujo mínimo requerido para la fluidificación. Aumentar el flujo del gas fluyente incrementa la cantidad de movimiento de las partículas en el lecho y puede tener como resultado un mezclado tumultuoso de las partículas beneficioso o perjudicial. La disminución del flujo tiene como resultado menos arrastre sobre las partículas que, en última instancia, conduce al colapso del lecho. Los lechos fluidos formados por gases que fluyen en direcciones distintas a la vertical incluyen partículas que fluyen horizontalmente a través de un tubo, partículas que fluyen hacia abajo, por ejemplo a través de una bajante etc.

Los lechos fluidos también se pueden formar haciendo vibrar o, por el contrario, agitando las partículas. La vibración o agitación mantiene las partículas en un estado fluido.

En términos muy generales se realiza un proceso convencional de polimerización en lecho fluido para producir resinas y otros tipos de polímeros pasando una corriente de gas que contiene uno o más monómeros de forma continua a través de un reactor de lecho fluido en condiciones reactivas y en presencia de un catalizador a una velocidad suficiente para mantener el lecho de partículas sólidas en un condición suspendida. Se usa un ciclo continuo cuando la corriente de gas que se cicla, de otro modo conocida como corriente de reciclado o medio fluido, se calienta en el reactor mediante polimerización térmica. La corriente gaseosa caliente, que también contiene monómero gaseoso sin reaccionar, se extrae de forma continua del reactor, se comprime, se enfría y se recicla en el reactor. El producto se extrae del reactor y se añade al sistema monómero de estructura, por ejemplo en el corriente o reactor de reciclado, para sustituir el monómero polimerizado. Véase, por ejemplo, las patentes de EE.UU. N°

- 4,543,399, 4,588,790, 5,028,670, 5,317,036, 5,352,749, 5,405,922, 5,436,304, 5,453,471, 5,462,999, 5,616,661, 5,668,228 y 6,689,847. Un sistema de lecho fluido básico convencional se ilustra en la Figura 4. El vaso de reacción 100 (también denominado en el presente documento "reactor") comprende una zona de reacción 112 y una zona de reducción de la velocidad 114. Aunque En la Figura 4 se muestra una configuración del reactor que comprende una
- 5 región generalmente cilíndrica debajo de una sección expandida, también se pueden usar configuraciones alternativas tales como una configuración del reactor que comprende un reactor completamente o parcialmente convencional. En dichas configuraciones, el lecho fluido se puede localizar dentro de una zona de reacción cónica pero debajo de una región de mayor área transversal, que sirve como zona de reducción de la velocidad de la configuración del reactor más convencional que se muestra en la Figura 4.
- 10 La zona de reacción 112 incluye un lecho de partículas poliméricas en crecimiento, formado por partículas poliméricas y una cantidad minoritaria de catalizador todo ello fluidificado por el flujo continuo de los componentes gaseosos polimerizables y modificadores, incluidos los componentes inertes, en forma de alimento estructural y fluido de reciclado a través de la zona de reacción. Para mantener un lecho fluido viable, la velocidad del gas superficial a través del lecho debe superar el flujo mínimo requerido para la fluidificación, que normalmente es de 6 a
- 15 15 cm/s (0,2 a 0,5 ft/s) para las poliolefinas. Preferentemente, la velocidad del gas superficial es de al menos 6 cm/s (0,2 pies/s) por encima del flujo mínimo para la fluidificación o de 12 a 21 cm/s (0,4 a 0,7 pies/s). Habitualmente, la velocidad del gas superficial no superará los 15 cm/s (5,0 ft/s) y normalmente no es superior a 85 cm/s (2,8 ft/s).
- Al inicio, el reactor se carga, en general, con un lecho de partículas poliméricas particuladas antes de iniciar el flujo de gas. Dichas partículas ayudan a prevenir la formación de "puntos calientes" localizados cuando se inicia la
- 20 alimentación con catalizador. Pueden ser iguales que el polímero que se va a formar o diferentes. Cuando son diferentes, preferentemente se extraen con las partículas de polímero recién formadas deseada como primer producto. En última instancia, un lecho fluido que consiste en las partículas de polímero deseadas suplanta el lecho de inicio.
- La fluidificación se consigue mediante una velocidad elevada del reciclado del fluido y a través del lecho,
- 25 normalmente del orden de 50 veces la velocidad de alimentación del fluido estructural. Esta elevada velocidad del reciclado proporciona la velocidad del gas superficial requerida necesaria para mantener el lecho fluido. El lecho fluido tiene el aspecto general de una masa densa de partículas individuales en movimiento creadas mediante la percolación de gas a través del lecho. El descenso de presión a través del lecho es igual o ligeramente superior al peso del lecho dividido por el área transversal.
- 30 En referencia de nuevo a la Figura 4, los fluidos estructurales se pueden alimentar en el punto 119 a través de la vía de alimentación 11 y la vía de reciclado 122. La composición de la corriente de reciclado normalmente se mide mediante un analizador de gases 121 y la composición y la cantidad de la corriente estructural se ajusta después en consecuencia para mantener una composición esencialmente en equilibrio dentro de la zona de reacción. El analizador de gases 121 se puede colocar para recibir gas de un punto entre la zona de reducción de la velocidad
- 35 114 y el intercambiador de calor 124, preferentemente entre el compresor 130 y el intercambiador de calor 124.
- Para garantizar una fluidificación completa, la corriente de reciclado y, cuando se desee, al menos parte de la corriente estructural, se pueden retornar a través de una vía de reciclado 122 al reactor, por ejemplo en una entrada 126 por debajo del lecho. Preferentemente existe una placa distribuidora de gases 128 por encima del punto de retorno para ayudar a fluidificar el lecho de forma uniforme y para soportar las partículas sólidas antes del inicio o
- 40 cuando se cierra el sistema. La corriente que pasa hacia arriba a través y hacia fuera del lecho ayuda a eliminar el calor de la reacción generado por la reacción de polimerización exotérmica.
- La porción de la corriente de gas que fluye a través del lecho fluido que no reaccionó en el lecho se convierte en la corriente de reciclado que sale de la zona de reacción 112 y pasa al interior de la zona de reducción de la velocidad 114 por encima del lecho, en el que una porción mayoritaria de las partículas atrapadas vuelve a caer sobre el lecho,
- 45 de modo que se reduce la transferencia de partículas sólidas.
- La corriente de reciclado se comprime después en el compresor 130 y se pasa a través del intercambiador de calor 124, en el que se elimina el calor de la reacción de la corriente de reciclado antes de devolverla al lecho. Cabe indicar que el intercambiador de calor 124 también se puede colocar antes del compresor 130. Un intercambiador de calor 124 es una cubierta y un tubo de intercambio de calor a través de los cuales pasa el gas de reciclado.
- 50 La corriente de reciclado que sale de la zona de intercambio de calor se devuelve después al reactor en su base 126 y, por tanto, al lecho fluido a través de la placa de distribución de gases 128. Preferentemente se instala un deflector de flujo de fluido 132 en la entrada del reactor para prevenir que las partículas de polímero contenidas sedimenten y se aglomeren en una masa sólida y para mantener atrapada o la reentrada de cualquier partícula o líquido que pueda sedimentar o soltarse.
- 55 En esta realización, el producto polimérico se descarga de la vía 144. Aunque no se muestra, es deseable separar cualquier fluido del producto y devolver el fluido al vaso reactor 110.
- De acuerdo con una realización de la presente invención, el catalizador de la polimerización entra en el reactor en forma sólida o líquida en un punto 142 a través de la vía 148. Si se tienen que añadir uno o más cocatalizadores,

como suele ser el caso, el uno o más cocatalizadores se pueden introducir por separado en la zona de reacción, donde reaccionarán con el catalizador para formar el producto de reacción catalíticamente activo y/o afectará al progreso de la reacción en el sistema reactor. No obstante, el catalizador y el o los cocatalizadores se pueden mezclar antes de su introducción en la zona de reacción.

- 5 Se puede añadir in situ un aditivo de continuidad al sistema reactor 100 mediante un mecanismo adecuado, tal como una vía de alimentación 148 u otra vía de alimentación 150.

10 El reactor mostrado en la Figura 4 es particularmente útil para formar poliolefinas, tales como polietileno, polipropileno. Las condiciones del proceso, las materias primas, los catalizadores para formar varias poliolefinas y otros productos de reacción se encuentran en las referencias que se incorporan en el presente documento. Las condiciones ilustrativas del proceso para las reacciones de polimerización se enumeran más adelante para proporcionar una guía general.

Por ejemplo, el vaso de reacción tiene un diámetro interno de al menos 61 cm (2 pies) y, en general, es superior a 305 cm (10 pies) y puede superar 457 o 518 cm (15 o 17 pies).

- 15 La presión de reacción en un proceso de fase gaseosa puede variar de 100 psig (690 kPa) a 600 psig (4138 kPa), preferentemente en el intervalo de 200 psig (1379 kPa) a 400 psig (2759 kPa), más preferentemente en el intervalo de 250 psig (1724 kPa) a 350 psig (2414 kPa).

20 La temperatura del reactor en un proceso de fase gaseosa puede variar de 30° C a 120° C. En un enfoque, la temperatura del reactor es inferior a 40° C, 30° C, más preferentemente inferior a 20° C, e incluso más preferentemente inferior a 15° C por debajo del punto de fusión de la poliolefina que se esté produciendo. El proceso puede efectuarse a temperaturas todavía mayores, por ejemplo inferiores a 10° C o a 5° C por debajo del punto de fusión de la poliolefina que se esté produciendo. Por ejemplo, el polietileno tiene un punto de fusión en el intervalo de 125° C a 130° C.

25 La temperatura global en un proceso de fase gaseosa normalmente varía de 30° C a 125° C. En un enfoque, la temperatura en el punto de temperatura más alta en el sistema reactor es inferior a 30° C, más preferentemente inferior a 20° C, e incluso más preferentemente inferior a 15° C por debajo del punto de fusión de la poliolefina que se esté produciendo. En un sistema tal como el mostrado en la Figura 4, el punto de temperatura más alto normalmente se produce a la salida del compresor 130.

30 Otros procedimientos en fase gaseosa contemplados incluyen procedimientos de polimerización en serie o en múltiples etapas. Asimismo, los procedimientos en fase gaseosa contemplados por la invención incluyen los descritos en las patentes de EE.UU. Nº 5.627.242, 5.665.818 y 5.677.375, y las publicaciones europeas EP-A-0 794 200, EP-B1-0 649 992, EP-A-0 802 202 y EP-B-634 421.

35 En cualquiera de las realizaciones descritas en el presente documento, el procedimiento de fase gaseosa se puede efectuar en modo condensado, en el que se introduce un fluido condensable inerte en el procedimiento para incrementar la capacidad de enfriamiento del sistema reactor. Estos fluidos condensables inertes se denominan agentes de condensación inducida o IC. Para detalles adicionales de procedimientos en modo condensado, véanse las patentes de EE.UU. Nº 5.342.749 y 5.436.304.

40 En una realización, el reactor usado en las realizaciones de la presente invención puede producir más de 500 libras de polímero por hora (227 kg/h) a aproximadamente 300.000 libras/hora (90.900 kg/h) o más del polímero, preferentemente más de 1000 lbs/h (455 kg/h), más preferentemente más de 10.000 lbs/h (4.540 kg/h), incluso más preferentemente más de 25.000 lbs/h (11.300 kg/h), todavía más preferentemente más de 35.000 lbs/h (15.900 kg/h), incluso todavía más preferentemente más de 50.000 lbs/h (22.700 kg/h) y más preferentemente más de 65.000 lbs/h (29.000 kg/h) a más de 100.000 lbs/h (45.500 kg/h).

45 Otro sistema de reactor de polimerización de lecho fluido ilustrativo 200 se muestra en la Figura 5. Como se muestra, el sistema 200 es un sistema de recirculación que incluye un tubo de subida rápida 202, una bajante 204 y una bomba de recirculación 206. A la vía de reciclado 208 se añaden el o los monómeros y catalizadores mediante alimentación 210. En este tipo de sistema, el producto de polimerización se forma principalmente en el tubo de subida rápida 202, pero continúa formándose a lo largo del sistema. Las partículas de polímero formadas en el tubo de subida rápida 202 pasan a través de la vía 212 hacia un puerto de entrada superior 214 de la bajante 204. Las partículas de polímero se acumulan en la bajante, desde donde se desplazan hacia abajo en un lecho móvil lento y denso. El lecho formado en la bajante se puede considerar un lecho fluido. El producto polimérico en partículas se descarga de la vía 216. Aunque no se muestra, es deseable separar cualquier fluido del producto y devolver el fluido al sistema de reactor 200.

Otros sistemas de reactor

55 Las masas de partículas de movilidad más lenta, aunque se consideran "fluidas" para los fines de las realizaciones de la invención, también se denominan en la técnica "lechos móviles". Los lechos móviles incluyen partículas en cosas tales como contenedores de flujo de masa, bajantes, en los que los sólidos se mueven lentamente por el

vaso.

El sistema de lecho agitado, aunque se considera "fluido" para los fines de las realizaciones de la invención, incluye lechos agitados o, por otro lado, agitados con un miembro tal como una paleta o émbolo de rotación o móvil a través del lecho (p. ej., reactor de lecho agitado, mezclador). Se pueden formar otros tipos de sistemas de lecho agitado mediante un tambor de rotación (p. ej., con o sin separadores internos para potenciar el mezclado), un vaso móvil de un modo oscilante (de tipo sube y baja), agitación que incluye vibraciones ultrasónicas aplicadas a las partículas o a su contenedor.

Sistemas de reactor de fase líquida

En cada uno de los enfoques y/o realizaciones generalmente preferidos mencionados anteriormente, el reactor puede formar parte de un sistema de reactor de fase líquida. En referencia a la Figura 6, un sistema de polimerización de fase líquida 300, tal como un sistema de reactor de suspensión espesa, suspensión o solución, de acuerdo con un enfoque, comprende, generalmente, un vaso reactor 302 al que se añaden un monómero de olefina y una composición catalizadora, tal como mediante vías de alimentación 304 y 306, respectivamente, o como una mezcla combinada antes de la adición al vaso reactor 302. Se puede alimentar el vaso reactor 302 con materiales adicionales a través de las vías de alimentación 304, 306 o una o varias vías de alimentación adicionales. El vaso reactor 302 contiene, normalmente, un medio de reacción líquido para disolver y/o suspender la poliolefina. El medio de reacción líquido puede consistir en el grueso del monómero líquido o un hidrocarburo líquido inerte que no reacciona en las condiciones de polimerización usadas. Aunque dicho hidrocarburo líquido inerte no tiene que funcionar como disolvente para la composición catalizadora o el polímero obtenido mediante el procedimiento, normalmente sirve como disolvente para los monómeros usados en la polimerización. Entre los hidrocarburos líquidos inertes adecuados para este fin se encuentran isopentano, hexano, ciclohexano, heptano, benceno, tolueno. Los sistemas de polimerización en suspensión espesa o solución pueden usar presiones subatmosféricas o superatmosféricas y temperaturas en el intervalo de 40 °C a 300 °C. Un sistema de polimerización en fase líquida útil se describe en la patente de EE.UU. nº 3.324.095.

El contacto reactivo entre el monómero de olefina y la composición catalizadora se puede mantener mediante agitación constante o agitación, por ejemplo mediante un miembro tal como una paleta 308 o émbolo de rotación o móvil a través del vaso reactor 302 (p. ej., reactor agitado, mezclador). Se pueden formar otros tipos de sistemas de polimerización de fase líquida mediante un tambor de rotación (p. ej., con o sin separadores internos para potenciar el mezclado), un vaso móvil de un modo oscilante (de tipo sube y baja), agitación que incluye vibraciones ultrasónicas aplicadas a los materiales o al vaso.

El medio de reacción que contiene el producto polimérico de olefina y el monómero de olefina sin reaccionar se extrae del vaso reactor 302 de forma continua mediante la vía de salida 310. El producto polimérico de olefina se separa mediante un separador 312 y se mueve del sistema mediante la vía 314. El monómero de olefina sin reaccionar y el medio de reacción líquido se recirculan en el vaso reactor 302 a través de una vía de recirculación 316.

Productos poliméricos

El término "polímero", como se usa en el presente documento se refiere a un compuesto macromolecular preparado mediante polimerización de monómeros del mismo o diferente tipo. Un polímero se refiere a homopolímeros, copolímeros, terpolímeros, interpolímeros y así sucesivamente. El término "interpolímero", como se usa en el presente documento, se refiere a polímeros preparados mediante polimerización de al menos dos tipos de monómeros o comonómeros. Incluye, entre otros, copolímeros (que normalmente hacen referencia a polímeros preparados a partir de dos monómeros o comonómeros), terpolímeros (que normalmente hacen referencia a polímeros preparados a partir de tres tipos diferentes de monómeros o comonómeros) y tetrapolímeros (que normalmente hacen referencia a polímeros preparados a partir de cuatro tipos diferentes de monómeros o comonómeros). El término "monómero" o "comonómero" se refiere a cualquier compuesto con un resto polimerizable que se añade a un reactor con el fin de producir un polímero. El término "poliolefina" se refiere a cualquier polímero que contiene un monómero olefínico.

En cada uno de los enfoques y/o realizaciones preferidos generalmente mencionados anteriormente, los polímeros se pueden producir a partir de monómeros seleccionados de etileno, propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno, 1-deceno, vinil-ciclohexeno, estireno, etilidennorboneno, norbonadieno, 1,3-butadieno, 1,5-hexadieno, 1,7-octadieno, 1,9-decadieno o una combinación de los mismos. Los polímeros pueden ser homopolímeros de etileno o copolímeros de etileno con una o más alfa-olefinas C₃-C₂₀. Por tanto, son posibles los copolímeros que tienen dos unidades monoméricas, así como los terpolímeros que tienen tres unidades monoméricas. Ejemplos concretos de dichos polímeros incluyen copolímeros de etileno/1-buteno, copolímeros de etileno/1-hexeno, copolímeros de etileno/1-octeno, copolímeros de etileno/4-metil-1-penteno, terpolímeros de etileno/1-buteno/1-hexeno, terpolímeros de etileno/propileno/1-hexeno y terpolímeros de etileno/propileno/1-buteno. Cuando se usa propileno como comonómero, el copolímero lineal de polietileno de baja densidad resultante tiene, preferentemente, al menos otro comonómero de alfa-olefina que tiene al menos cuatro átomos de carbono en una cantidad de al menos 1 porcentaje en peso del polímero. De acuerdo con esto, son posibles los copolímeros de

etileno/propileno.

En general, las condiciones de polimerización se refieren a temperatura, presión, contenido monomérico (incluida la concentración del comonomero), concentración del catalizador, concentración del cocatalizador, concentración del activador, que influye sobre el peso molecular del polímero producido, El peso molecular promedio en peso (M_w) de un homopolímero, copolímero u otro interpolímero, se puede medir mediante cromatografía de permeación en gel, como se describe en la patente de EE.UU. n° 5.272.236. Para los polímeros o interpolímeros de etileno, un procedimiento para determinar el peso molecular es medir el índice de fusión de acuerdo con ASTM D-1238, Condición 190 °C/2,16 kg (antes conocida como Condición "E" y también conocida como "12"). En general, el índice de flujo está inversamente relacionado con el peso molecular de un polímero de etileno. Cuando mayor es el peso molecular, menor es el índice de fusión (I_2), aunque la relación no necesariamente es lineal. Otra medición usada en la caracterización del peso molecular de los polímeros de etileno implica medir el índice de fusión con un peso molecular mayor de acuerdo con ASTM D-1238, Condición 190 °C/21,6 kg (antes conocida como Condición "F" y también conocida como "121"). En el presente documento, el índice de fluidez (MFR) se define como la proporción entre el índice de flujo (I_1 o I_{21}) dividido por el índice de fusión (I_2), es decir I_{21}/I_2 . La distribución del peso molecular es el peso molecular medio en promedio (M_w) dividido por el peso molecular promedio en número (M_n), es decir M_w/M_n .

En un enfoque preferido, el polímero es adecuado para aplicaciones de moldeo por soplado. En general, las resinas para moldeo por soplado de alto rendimiento tienen una distribución bimodal del peso molecular. Esto significa que la resina comprende al menos dos componentes poliméricos, teniendo al uno de los al menos dos componentes un peso molecular promedio más alto (en ocasiones denominado "componente de polímero de PMA") que otro de los al menos dos componentes (en ocasiones denominado "componente de polímero de PMB").

En un enfoque particularmente preferido se produce polietileno adecuado para moldeo por soplado. Las propiedades de dicho polietileno pueden incluir un intervalo del índice de flujo entre 10 y 50 dg/min, más preferentemente entre 20 y 40 dg/min. El MFR de la resina puede variar desde más de 250 a menos de 100 (I_{21}/I_2), preferentemente entre 250 y 100 (I_{21}/I_2), más preferentemente centrado alrededor de 150 (I_{21}/I_2). La densidad de dichas resinas de polietileno puede ser menor de 1 g/cm³, preferentemente entre 0,9 y 1,0 g/cm³, más preferentemente entre 0,955 t 0,960 g/cm³.

En general, por ejemplo, los sistemas de reactor y los procedimientos descritos en el presente documento se pueden usar en relación con líquidos y/o gases que tienen un amplio abanico de propiedades de fluido, tal como un amplio abanico de viscosidades, densidades y/o constantes dieléctricas (cada una de estas propiedades considerada de forma independiente o colectivamente como dos o más de las mismas). Por ejemplo, los fluidos líquidos pueden tener, en general, viscosidades que varían de 0,001 a 100 PaS (0,1 cP a 100.000 cP) y/o pueden tener densidades que varían desde 0,0005 g/cc a 20 g/cc y/o pueden tener una constante dieléctrica que varía de 1 a 100. En muchas realizaciones de la invención, el grueso del material es un fluido gaseoso. Por ejemplo, los fluidos líquidos pueden tener, en general, viscosidades que varían de 0,001 a -6 PaS (0,1 cP a -4 cP) y/o pueden tener densidades que varían desde 0,1 g/cm³ a 20 g/cm³ y/o pueden tener una constante dieléctrica que varía de 1 a 1,1.

El grueso del material puede incluir elementos gaseosos relativamente puros (p. ej., N₂ gaseoso, H₂ gaseoso, O₂ gaseoso). Otros componente pueden incluir compuesto gaseosos, sólidos o líquidos relativamente puro (p. ej., catalizador líquido o sólido, monómero gaseoso, aire). Los diversos sistemas de realizaciones de la invención también pueden incluir mezclas de una fase o de múltiple fases de gases, sólido y/o líquidos, incluidas, por ejemplo: mezclas de dos fases de sólidos y gases (p. ej., sistemas de lecho fluido), mezclas de gases con un solo tipo de partícula, mezclas de gases con diferentes tipo de partículas (p. ej., partículas de polímero y de catalizador); y/o mezclas de tres fases de gases, líquidos y sólido (p. ej., lecho fluido con catalizador líquido añadido). Ejemplo concretos de fluidos preferidos se describen en el presente documento, incluidos en los comentarios siguientes sobre aplicaciones preferidas de los procedimiento y dispositivos de realizaciones de la invención.

Sistemas de catalizador

En cada uno de los enfoques y/o realizaciones generalmente preferidos mencionados anteriormente se usa un sistema de catalizador de dos componentes. La expresión "sistema de catalizador de dos componentes", como se usa en el presente documento, significa sistemas de catalizador que tienen al menos dos componentes catalizadores y, de hecho, pueden incluir sistemas de catalizador que incluyen varios componente catalizadores diferentes.

Por ejemplo, el sistema de catalizadores de dos componentes puede incluir al menos un Grupo 15 que contiene compuesto metálico, tal como bis(2,3,4,5,6-pentametilfenililamidoetil)amina dibencilo de circonio y al menos un compuesto de metaloceno, tal como dicloruro de bis(n-butilicilipentadienil)circonio o dicloruro de tetrametilopentadieni(n-propicilopentadieni)circonio.

En un enfoque, los sistemas de catalizador de dos componentes pueden incluir sistemas catalizadores en los que hay diferentes catalizadores en un único soporte.

En otro enfoque, los sistemas de catalizador de dos componentes pueden incluir sistemas en los que los no están en

un único soporte. Dichos sistemas de catalizador pueden incluir mezclas de catalizadores en un vehículo común, así como catalizadores alimentados de forma independiente en el sistema de reactor.

En un enfoque adicional se usan uno o más catalizadores junto con un sistema de catalizador que tiene diferentes catalizadores presentes en un único soporte.

5 Por simplicidad, gran parte de la presente descripción hará referencia a un sistema de catalizador que contiene dos componentes catalizadores. No obstante, debe tenerse en cuenta que las enseñanzas del presente documento se extienden a realizaciones en las que el sistema catalizador de dos componentes incluye más de dos componentes catalizadores.

10 En algunas realizaciones, el primer catalizador es un catalizador de alto peso molecular y el segundo catalizador es un catalizador de peso molecular bajo. Como alternativa, el primer catalizador es un catalizador de bajo peso molecular y el segundo catalizador es un catalizador de peso molecular alto.

15 Una catalizador de peso molecular alto y un catalizador de bajo peso molecular se determinan con referencia uno a otro. No se sabe si un catalizador es un catalizador de peso molecular alto o un catalizador de bajo peso molecular hasta después de haber seleccionado también otro catalizador. Por tanto, las expresiones "peso molecular alto" y "peso molecular bajo" usadas en el presente documento, cuando hacen referencia a un catalizador son simplemente expresiones relativas y no abarcan ningún valor absoluto con respecto al peso molecular de un polímero. Después de seleccionar un par de catalizadores, se puede determinar cuál es el catalizador de peso molecular alto mediante el procedimiento siguiente: 1) seleccionar al menos un monómero que se puede polimerizar mediante los catalizadores escogidos; 2) fabricar un polímero a partir del o los monómeros seleccionados en un único reactor que contiene uno de los catalizadores seleccionados en las condiciones de polimerización preseleccionadas; 3) fabricar otro polímero a partir del o los mismos monómeros en un único reactor que contiene el otro catalizador en sustancialmente las mismas condiciones de polimerización; y 4) medir el índice de fusión I_2 para los respectivos interpolímeros. El catalizador que da un I_2 menor es el catalizador de peso molecular más alto. Por el contrario, el catalizador que da un I_2 mayor es el catalizador de peso molecular más bajo. Usando esta metodología, es posible clasificar una pluralidades de catalizadores en base al peso molecular de los polímeros que pueden producir en sustancialmente las mismas condiciones. Como tal, se pueden seleccionar tres, cuatro, cinco, seis o más catalizadores de acuerdo con la capacidad de peso molecular y usar estos catalizadores de forma simultánea en un único reactor de polimerización para producir polímeros con estructuras y propiedades adaptadas.

25 En algunas realizaciones, los catalizadores de alto peso molecular y los catalizadores de bajo peso molecular se seleccionan de un modo tal que tengan diferente productividad y respuestas de agente de transferencia de cadena. En otras palabras, en sustancialmente las mismas condiciones, los catalizadores reaccionarán de forma diferente a un cambio de temperatura y/o la adición de un agente de transferencia de cadena en el sistema.

30 Debido a las diferencias intrínsecas en el peso molecular en el polímero producido por el catalizador de alto y bajo peso molecular escogido, el polímero producido por los dos catalizadores en un único reactor tiene una fracción de peso molecular alto y una fracción de peso molecular bajo. Dicho fenómeno se denomina en el presente documento "división del polímero". Una división del polímero se define como la fracción en peso del componente polimérico de peso molecular alto en un polímero con dicha división. La fracción relativa del componente de peso molecular alto se puede medir desenrollando un pico de cromatografía de permeación en gel ("CPG"). Una característica del procedimiento descrito en el presente documento es que la división del polímero puede variar de 0 a 100 % mediante ajuste entre la proporción del catalizador de peso molecular alto y el catalizador de peso molecular bajo. Dado que cualquiera de los dos catalizadores puede exhibir diferente eficiencia catalítica a un conjunto dado de las condiciones del procedimiento de polimerización, la división del polímero puede no corresponder directamente a la proporción molar de los dos catalizadores.

35 Debido a la compleja dependencia de las propiedades de fusión/flujo de la posición y el espacio de una distribución del peso molecular del polímero, el procedimiento para fabricar un polímero con un índice de fluidez diana y el índice de fluidez requiere más de una variable. En base a la productividad del catalizador y la reacción a un agente de transferencia de cadena, la temperatura y la cantidad del agente de transferencia de cadena se usan en un esquema coordinado con el objetivo del índice de fusión y el índice de fluidez de la resina producida con el sistema de catalizador.

40 Los compuestos catalizadores que se pueden usar en las composiciones catalizadoras de la invención incluyen: Grupo 15 que contiene compuestos metálicos, compuestos de metaloceno; compuestos de catalizador fenóxido; adicionalmente compuestos catalizadores descubiertos y catalizadores metálicos de transición de tipo convencional. En la patente de EE.UU. nº 6.846.886, se describen varios catalizadores y procedimientos para preparar catalizadores, en la medida en la que las definiciones no entran en conflicto con las definiciones indicadas o implicadas presentadas en el presente documento.

45 Se puede usar cualquier sistema catalizador en el que dos (o más) componentes catalizadores tienen respuestas de agente de transferencia sustancialmente diferentes. El sistema catalizador puede ser un catalizador de Ziegler-Natta combinado con un catalizador de un solo sitio, dos catalizadores de Ziegler-Natta o dos catalizadores de un solo

sirio. En una realización preferida, el sistema de catalizador está formado por dos catalizadores de Ziegler-Natta. En una realización preferida, los catalizadores de Ziegler-Natta tienen sitios catalizadores activos de titanio y hafnio.

5 La publicación de solicitud de patente de EE.UU. nº US2005/0228138A1 de Davis y col., en la medida en la que las definiciones en ella no entran en conflicto con las definiciones afirmadas o implicadas presentadas en el presente documento, divulgan varios sistemas de catalizador de dos componentes que se pueden implementar en diversas realizaciones de la presente invención.

10 El uso de catalizadores poliselectivos no está limitado a los catalizadores descritos en las publicaciones enumeradas anteriormente, que no representa una lista exhaustiva de dichos catalizadores de polimerización de olefina conocidos. Como procedimiento dirigido al producto compuesto de un sistema de catalizador descrito se usan dos o más catalizadores poliselectivos. Un catalizador biselectivo es uno que tiene dos tipos diferentes de especie de catalizador de la polimerización en la misma composición de catalizador; un catalizador poliselectivo es uno que tiene dos o más tipos diferentes de especie de polimerización en la misma composición catalizadora. Muy a menudo, esto significa que en el mismo soporte hay dos especies presentes. Con menor frecuencia, el propio soporte actúa como una de las especies catalizador activa y soporta una especie catalizadora diferente. En cualquier caso, ya que 15 las dos especies están presentes en la misma composición y polimerizan la(s) olefina(s) de forma simultánea, hay poca o ninguna probabilidad de que las partículas de resina se fabriquen de modo que incluyan solo un modo de producto de resina. En una realización preferida, la proporción en peso del primer componente catalizador y el segundo componente catalizador permanece sustancialmente igual durante el procedimiento de polimerización.

20 Para controlar los pesos moleculares bimodales se puede usar un procedimiento que usa dos composiciones catalizadoras mixtas (biselectivas). Por ejemplo, si una mezcla de catalizador biselectivo genera de forma independiente un producto con un 70 % de PMA, 30 % de PMB de división y la otra genera un 50 % de producto PMA, 50 % de PMB, la gama de productos posible para todas las velocidades de alimentación del catalizador relativas serían de 50 a 70 % de PMA en comparación con un intervalo de 0 a 100 % si se usan alimentaciones productoras de PMA y PMB separadas. Esta restricción en el intervalo de productos posibles reduce 25 significativamente la sensibilidad del sistema global a perturbaciones de las velocidades de la alimentación relativa del catalizador. En una realización preferida, el polímero comprende no más del 50 % en peso de la fracción de PMA. En una realización alternativa, el polímero comprende no más del 30 % en peso de la fracción de PMA. En una realización alternativa, el polímero comprende no más del 10 % en peso de la fracción de PMA.

30 Las velocidades de alimentación de las composiciones catalizadoras A y B se pueden manipular en respuesta a mediciones continuas o intermitentes, o un modelo de proceso, de la propiedad o propiedades del producto deseado. La proporción entre la especie catalizadora X y la especie catalizadora Y en una composición de catalizador biselectivo dada se puede seleccionar para proporcionar una proporción específica del producto que tiene la propiedad, o su valor, de interés en un conjunto de condiciones de polimerización conocidas. Después, se puede hacer referencia a la composición catalizadora como una que proporciona un contenido predeterminado, o 35 "división" de, por ejemplo, pesos moleculares altos en comparación con el producto global, que pueden diferir del peso o la proporción molar de los componentes metálicos de la composición catalizadora. En una realización preferida, las velocidades de alimentación de las composiciones catalizadoras A y B siguen siendo sustancialmente las mismas durante la polimerización en el equilibrio. En otras palabras, la proporción en peso entre el primer catalizador y el segundo catalizador permanece sustancialmente igual durante el procedimiento de polimerización.

40 En principio, se pueden usar dos cualesquiera composiciones catalizadoras poliselectivas o biselectivas, siempre que tengan un grado aceptable de eficacia a la hora de impartir la propiedad o propiedades deseadas. Normalmente son bimetálicas o polimetálicas, pero pueden ser biselectivas o poliselectivas por otros motivos distintos al tipo de sitio de polimerización metálica. Por ejemplo, los componentes catalizadores pueden responder a diferentes promotores o modificadores y/o pueden responder a terminadores de cadena tales como hidrógeno de formas 45 diferentes o en grados diferentes.

Algunos catalizadores bimetálicos usados en algunos enfoques contienen al menos dos metales de transición, uno en forma de un metaloceno y un metal de transición en forma que no es metaloceno y tienen una actividad de al menos 1000 g de polímero/g de catalizador o 50 kg de polímero/g de cada metal de transición. Los catalizadores bimetálicos normalmente carecen de agua.

50 Dada la diferente respuesta del agente de transferencia de cadena de cada una de las dos fuentes de metales de transición en el catalizador bimetálico, cada una produce un componente de diferente peso molecular en condiciones idénticas de polimerización de olefinas. En algunas realizaciones, el metal de respuesta de hidrógeno más alta está presente en cantidades de 0,1 a 0,8 por ciento en peso; en realizaciones preferidas, dicho metal es hafnio. El metal de menor respuesta de hidrógeno puede estar presente en cantidades de 0,5 a 3,0 por ciento en peso; en 55 realizaciones preferidas, dicho metal es titanio. Este sistema catalizador es catalíticamente eficaz para producir un producto de distribución bimodal del peso molecular que contiene de 0,05 a 0,95 por ciento en peso del componente de peso molecular alto. En un producto típico de este catalizador, el 20 % del polietileno se produce mediante los sitios del hafnio y el 80 % se produce mediante los sitios del titanio.

En productos de distribución bimodal del peso molecular, la fracción en peso del componente de MPA deberá estar

en el intervalo de 0,05 a 0,95, más preferentemente de 0,10 a 0,90 para aplicaciones que requieren resinas de distribución de peso molecular amplio. El índice de flujo (IF) del producto de peso molecular bimodal debería estar en el intervalo de 2 a 100. Si el producto de distribución del peso molecular bimodal tiene un FI inferior a 2, el FI es demasiado bajo para procesar. Por otro lado, si el FI del polímero global es demasiado alto, las propiedades de dureza del producto disminuyen. Por tanto, es necesario controlar el FI del polímero en el reactor de polimerización. Los valores del índice de fluidez (MFR) del producto están, preferentemente, en el intervalo de 30 a 250. Valores de MFR más pequeños indican polímeros de distribución de peso molecular relativamente más estrecha.

Agentes de transferencia de cadena

En cada uno de los enfoques y/o realizaciones generalmente preferidos mencionados anteriormente, un agente de transferencia de cadena está presente en el reactor.

Se usan agentes de transferencia de cadena o telógenos para controlar el índice de fluidez en un procedimiento de polimerización. La transferencia de cadena implica la terminación de cadenas de polimerización en crecimiento, lo que limita el peso molecular último del material polimérico. Los agentes de transferencia de cadena son, normalmente, donantes de átomos de hidrógeno que reaccionan con una cadena polimérica en crecimiento y detienen la reacción de polimerización de dicha cadena. Estos agentes pueden ser de muchos tipos diferentes, desde hidrocarburos saturados o hidrocarburos insaturados a aldehídos, cetonas o alcoholes, incluidos alquilos de hidrógeno y de aluminio. Controlando la concentración del agente de transferencia de cadena seleccionado se puede controlar la longitud de las cadenas poliméricas y, por tanto, el peso molecular promedio en peso, M_w . El índice de fusión (I_2) de un polímero, que está relacionado con el M_w , se puede controlar del mismo modo.

Tras la donación de un átomo de hidrógeno, el agente de transferencia de cadena puede reaccionar con los monómeros o con los oligómeros o polímeros ya formados, para iniciar una nueva cadena polimérica. Esto significa que cualquier grupo funcional presente en los agentes de transferencia de cadena, por ejemplo los grupos carbonilo de los aldehídos y cetonas, se introduce en las cadenas poliméricas.

Un gran número de agentes de transferencia de cadena, por ejemplo propileno y 1-buteno que tiene un enlace olefínicamente insaturado, también se puede incorporar en la cadena polimérica mediante una reacción de copolimerización. Esto conduce, en general, a la formación de ramificación de cadena corta de, respectivamente, los grupos metilo y etilo, que disminuye la densidad de los polímeros obtenidos. El agente de transferencia de cadena puede ser hidrógeno, agua o dióxido de carbono. En una realización preferida, el agente de transferencia de cadena es hidrógeno.

La cantidad del agente de transferencia de cadena puede variar de 0,1 a 700.000 ppmv (en base al volumen del reactor), preferentemente de 100.000 a 500.000 ppmv. Cuando se usa H_2 como agente de transferencia de cadena, la proporción de la concentración de hidrógeno/etileno varía de 0,000001 a 3; preferentemente de 0,0001 a 2 e un reactor de lecho fluido de fase gaseosa. Aunque el agente de transferencia de cadena se puede añadir por separado, también se puede añadir como una mezcla, una co-alimentación con etileno. La presencia del agente de transferencia de cadena actúa incrementando el FI. El incremento del FI depende de la cantidad de agente de transferencia de cadena usada y la composición del sistema catalizador. Los incrementos del FI pueden variar de 10 a 2000 %, preferentemente de 20 a 500 % sobre el de una resina producida en ausencia del agente de transferencia de cadena.

Condiciones de funcionamiento

Excepto cuando se defina en el presente documento, las condiciones de funcionamiento del reactor y otros sistemas normalmente no son críticos para la invención. Aunque anteriormente se han proporcionado condiciones de funcionamiento generales para los sistemas de reactor de polimerización en lecho fluido, los sistemas de lecho fluido y no fluido pueden, además de los indicados anteriormente, tener condiciones de proceso muy variables, tales como la temperatura, la presión, la velocidad del fluido etc.

En general, las condiciones de polimerización se refieren a temperatura, presión, contenido monomérico (incluida la concentración del comonómero), concentración del catalizador, concentración del cocatalizador, concentración del activador etc., que influye sobre el peso molecular del polímero producido,

Un procedimiento particularmente deseable para producir polímeros de polietileno es un sistema de reactor de lecho fluido, tal como, entre otros, uno de los sistemas generales descritos anteriormente. El peso molecular del polímero se puede controlar aumentando o disminuyendo la concentración del agente de transferencia de cadena. La temperatura del reactor, aunque afecta al peso molecular promedio de los componentes de PMA y PMB, es eficaz, principalmente, cambiando la división del producto de resina. Un índice de flujo y un índice de fluidez diferentes es una consecuencia de este cambio de división, de modo que el índice de flujo normalmente disminuye y el MFR normalmente aumenta con un incremento de la división del componente de PMA. Con un catalizador de Ziegler Natta de hafnio o titanio, las productividades aparentes del catalizador de los componentes catalizadores de titanio y hafnio difieren de un modo tal que un incremento en la temperatura del reactor aumenta la productividad del componente catalizador de Ti de PMB mucho más que el del componente catalizador de hafnio, de modo que disminuyen la división de la resina en productos fabricados a temperaturas más altas.

La temperatura también es una variable eficaz para controlar el MFR. Incrementar la temperatura, que, a su vez, disminuye el MFR del producto, también dificulta la productividad. Este efecto inhibitorio de la temperatura se ve en la producción de tubos y películas, así como en el moldeo por soplado. No obstante, en algunos enfoques, el efecto inhibitorio de temperaturas más altas es aceptable cuando el objetivo es alcanzar un MFR concreto. En un enfoque, la temperatura del procedimiento varía de 30 a 130 °C, más preferentemente de 75 a 130 °C y todavía más preferentemente de 95 °C a 110 °C.

Cuando se usa un sistema de reactor de lecho fluido, el agente de transferencia de cadena se puede introducir por separado de otros componentes, por ejemplo mediante una vía de alimentación independiente; o introducirse con el mismo. El agente de transferencia de cadena se añade al reactor, preferentemente, de forma continua.

Los conocimientos convencionales son que aumentando la concentración del agente de transferencia de cadena en el reactor se reduce la longitud de la cadena del polímero y, por tanto, el PM global. Los pesos moleculares más bajos, a su vez, tienen como resultado índices de flujo mayores (polímeros con longitudes de cadena más cortas son más fáciles de extruir que los polímeros con longitudes de cadena más largas). En consecuencia, se creía que reduciendo la concentración de hidrógeno en el reactor con un sistema de catalizador bimodal incrementaría el MFR del producto aumentando la diseminación de los componentes del producto de PMA y PMB. Esto se puede deber a varios factores. Por ejemplo, en algunos procedimientos realizados e presencia de un catalizador de dos componentes, el agente de transferencia de cadena disminuye predominantemente el peso molecular promedio del componente de PMB al tiempo que tiene un efecto menos significativo sobre el componente de PMA. Un incremento en el agente de transferencia de cadena disminuye la fracción en peso del componente de PMA en algún grado, lo que hace que la fracción en peso relativa del componente de PMB aumente (disminuyendo la división). En otros procedimientos, la reducción del hidrógeno durante la fabricación de materiales con un división de PMA cerca el 50/50 o superior aumenta el MFR porque las propiedades poliméricas parecen más estrechamente relacionadas con el componente de PMA. La diseminación podría, en realidad, disminuir con una reducción de hidrógeno a medida que el MFR aumenta. En cualquier caso, la disminución del componente de PMA también aumenta normalmente el FI global de la resina de distribución del peso molecular bimodal o amplio.

Lo que sorprendentemente se ha descubierto es que, al menos para ciertas poliolefinas, especialmente poliolefinas adecuadas para aplicaciones de moldeo por soplado, las relaciones de MFR con el FI y la división del producto son, en algunas condiciones, opuestas a las observadas anteriormente. En concreto, se ha descubierto un régimen alternativo en el que, si la concentración del agente de transferencia de cadena es lo bastante reducida, el MFR y las tendencias de diseminación con la concentración del agente de transferencia de cadena se invertirán, lo que conduce a la sorprendente conclusión que, tras alcanzar una división determinada, el MFR en realidad disminuye con la disminución del agente de transferencia de cadena. En otras palabras, cuando el agente de transferencia de cadena se reduce a un punto determinado, el MFR disminuye en lugar de aumentar.

Sin desear quedar ligado a teoría alguna, la causa de este resultado parece estar relacionada con el cambio en la dominancia del componente de PMA y el PAB una vez que la concentración del agente de transferencia de cadena se reduce a un nivel concreto. En concreto, se cree que la tendencia inusual es el resultado de una gran diferencia en la división del componente. Un modo de entender la diferencia es imaginar un nivel de división central en el que el MFR es mayor. Para algunos productos habituales, la división del producto es más alta que su nivel central, de modo que disminuyendo la división (lo que ocurre si el FI se normaliza mientras que la concentración de hidrógeno disminuye) moverá la división hacia el nivel de MFR máximo, de modo que se aumenta el MFR. Como alternativa, por ejemplo, con algunos productos de moldeo por soplado, en los que la división del producto es inferior al nivel de MFR máximo. La disminución de la concentración de hidrógeno, por ejemplo en la producción de polímeros para moldeo por soplado, también hace que la división disminuya, pero ahora la división se mueve más adelante desde el nivel de MFR máximo, lo que hace que el MFR disminuya.

Un beneficio de este sorprendente descubrimiento incluye permitir la flexibilidad en el ajuste de productos bimodales de moldeo por soplado para hacer MFR ampliamente variables a un índice de flujo alto y un gran abanico de divisiones de componente. Por ejemplo, el sorprendente descubrimiento posibilita la creación de materiales con un FI diana pero un MFR menor, cuando los conocimientos convencionales eran que dichos materiales no eran posibles.

En un enfoque general, la concentración del agente de transferencia de cadena en el reactor se altera para mover los picos de PMA y PMB en la misma dirección. Dicha alteración puede incluir incrementar o disminuir la concentración del agente de transferencia de cadena. La alteración también hace que el MFR se mueva en una primera dirección. Se ajusta al menos una condición en el reactor para alcanzar una división del PM en el que la tendencia invierte la dirección. Dicha(s) condición(s) que se pueden ajustar para cambiar la división del PM pueden incluir una o más de temperatura, presión, contenido de monómeros (incluida la concentración del comonómero), concentración del catalizador, concentración del cocatalizador, concentración del activador etc.

En un enfoque particularmente preferido, la división del PM se ajusta cambiando las cantidades relativas de los componentes catalizadores primero y segundo en el reactor. La división del PM se puede ajustar contaminando de forma selectiva uno de los componentes catalizadores más que el otro componente catalizador. La división del PM también se puede ajustar activando de forma selectiva uno de los componentes catalizadores más que el otro

componente catalizador, usando, por ejemplo, usando agua para incrementar la productividad de uno de los componentes catalizadores. También se pueden usar combinaciones de los anteriores.

La alteración para mover los picos de PMA t PMB en la misma dirección y ajustar la al menos una condición en el reactor se pueden realizar de forma concurrente, pero no es necesario.

- 5 En un enfoque preferido, el FI del polímero se mantiene a un nivel aproximadamente diana a lo largo del procedimiento de efectuar la inversión de la tendencia del MFR. El FI del polímero se puede mantener cambiando las cantidades relativas de los componentes catalizadores primero y segundo en el reactor. Esto se puede realizar añadiendo catalizador adicional, cambiando los catalizadores, reduciendo un componente catalizador etc. En un ejemplo, cuando la concentración del agente de transferencia de cadena disminuye, el FL desciende. Para elevar de nuevo el FI se puede añadir un tercer componente catalizador (que puede ser el mismo que el primero o el segundo componente catalizador o diferente de ambos) para afectar a la división incrementando el componente de PMA o PMB del polímero. A su vez, la división afecta al FI.

- 15 Cambiando la concentración del agente de transferencia de cadena manteniendo el FI en aproximadamente un nivel diana, la viscosidad global del polímero se puede mantener a aproximadamente un nivel constante. No obstante, dada la inversión de la tendencia del MFR, la propiedad de pseudoplasticidad del polímero (determinada por el MFR) se puede ajustar de un modo nuevo. Dado que los polímeros producidos son normalmente no Newtonianos, la viscosidad de corte desciende con las velocidades de extrusión crecientes. Este fenómeno se conoce como pseudoplasticidad.

- 20 En otro enfoque general a la fabricación de una poliolefina, se ponen en contacto uno o más monómeros olefínicos en un único reactor que contiene un sistema de catalizador de dos componentes que comprende un primer componente catalizador y un segundo componente catalizador, en el que cada uno tiene una productividad catalizadora y una respuesta de agente de transferencia de cadena; teniendo el reactor único por una concentración del agente de transferencia de cadena; en el que la respuesta del agente de transferencia de cadena del segundo catalizador tiene una sensibilidad diferente a la del primer componente catalizador. La polimerización de los monómeros olefínicos se efectúa para producir un polímero olefínico que tiene un MFR y un FI; en el que el primer componente catalizador produce una fracción de PMA del polímero y el segundo componente catalizador produce una fracción de PMB del polímero. Reducir la concentración del agente de transferencia de cadena presente en el reactor al tiempo que se mantiene aproximadamente un índice de flujo constante hace que disminuya el MFR.

- 30 Para ayudar al lector en la conceptualización de lo anterior, considérese el ejemplo siguiente. Supóngase que se está produciendo un producto de moldeo por soplado en una reacción de polimerización en lecho fluido en fase gaseosa en presencia de un catalizador bimodal. Convencionalmente se observa una resina tiene una división alta y el efecto del agente de transferencia de cadena sobre el procedimiento. En las condiciones de equilibrio inicial, la resina producida tiene un FI de "A" y una división dada. Supóngase que, después, la concentración del agente de transferencia de cadena se reduce en una cantidad determinada. Esto hace que el FI descienda a nivel A. Para llevar el FI de nuevo al nivel A, se añade más catalizador de PMB al procedimiento para incrementar la porción de PMB de la resina. Esto, a su vez, disminuye la división aumentando el MFR. Supóngase que, después, la concentración del agente de transferencia se reduce todavía más. El FI desciende más, de modo que el componente catalizador de PMB se introduce en el sistema para incrementar el FI de nuevo al nivel A. En consecuencia, la división desciende más y el MFR aumenta de nuevo. Supóngase que, después, la concentración del agente de transferencia se reduce todavía más. Ahora, los picos de PM de los componentes de PMA y PMB del producto polimérico son mucho más altos de lo que eran antes. Como antes, se introduce en el sistema más catalizador de PMB para incrementar el FI de nuevo al nivel A. Como cabía esperar, la división también desciende más. No obstante, la tendencia del MFR se invierte y comienza a descender en lugar de aumentar como cabría esperar. Por tanto, cuando la división alcanza un punto determinado para un FI dado, las relaciones de las propiedades del producto polimérico cambian.

- 45 Los expertos en la técnica apreciarán que, a un FI dado y usando un catalizador bimodal, en el que los dos catalizadores tienen una respuesta diferente a un agente de transferencia de cadena, la división concreta en la que la tendencia del MFR se invierte variará en función de las diversas condiciones de polimerización, el tipo de polímero que se esté creando etc. No obstante, siguiendo las enseñanzas establecidas en el presente documento, los expertos en la técnica deberían poder recrear una polimerización en la que la tendencia del MFR se invierta. A menos que se especifique lo contrario, las expresiones "consiste esencialmente en" y "que consiste esencialmente en" no excluyen la presencia de otras etapas, elementos o materiales se mencionen específicamente o no en esta memoria, siempre que dichas etapas, elementos o materiales no afecten a las características básicas y nuevas de la invención, adicionalmente no excluyen las impurezas asociadas normalmente con los elementos y materiales usados.

Ejemplos

Debe entenderse que aunque la invención se ha descrito junto con la descripción detallada de la misma, con las realizaciones específicas de la misma, con la anterior descripción se pretende ilustrar, y no limitar, el alcance de la invención. Otros aspectos, ventajas y modificaciones serán evidentes para los expertos en la técnica a la que

pertenece la invención.

Por tanto, los ejemplos siguientes se exponen para proporcionar a los expertos en la técnica una divulgación y descripción completas de cómo fabricar y usar los compuestos de la invención y no se pretende que limiten el alcance de lo que los inventores consideran su invención.

5 Las reacciones de polimerización descritas en los ejemplos siguientes se realizaron en un reactor de lecho fluido de fase gaseosa a escala piloto y continua de 14 pulgadas de diámetro interno y de 1,4 a 1,6 m (4,6 a 5,2 pies) de altura de lecho. El lecho fluido estaba formado por gránulos de polímero. Las corrientes de alimentación gaseosa de etileno e hidrógeno junto con el comonomero líquido se introdujeron debajo del lecho del reactor en la vía de recirculación de gas. Se usó hexano como comonomero en algunos ciclos. Las velocidades individuales del flujo de etileno, hidrógeno y comonomero se controlaron para mantener dianas fijas de la composición. La concentración del etileno se controló para mantener una presión parcial de etileno constante de aproximadamente 1,52 MPa (aproximadamente 220 psia). El hidrógeno se controló para mantener una proporción molar entre hidrógeno y etileno constante. El comonomero también se controló para mantener una proporción molar entre el comonomero y etileno constante (de aproximadamente 0,0007 para hexeno). Las concentraciones de todos los gases se midieron en un cromatógrafo de gases en línea para asegurar una composición relativamente constante en la corriente de recirculación de gas.

El catalizador bimodal sólido se inyectó directamente en el lecho fluido usando nitrógeno purificado como vehículo. Su velocidad se ajustó para mantener una velocidad de producción constante. El lecho de reacción de las partículas de polímero en crecimiento se mantuvo en un estado fluido mediante el flujo continuo de la alimentación estructural y el gas de recirculación a través de la zona de reacción. Para conseguir esto se usaron velocidades del gas superficial de 58 a 73 cm/s (de 1,9 a 2,4 pies/s). El reactor funcionó a una presión total de salida de aproximadamente 2,41 mPa 349 psig). El reactor funcionó a varias temperaturas de reacción de 85 a 105 °C.

El lecho fluido se mantuvo a una altura constante (de 1,4 a 1,6 m (de 4,6 a 5,2 pies)) retirando una porción del lecho a una velocidad igual a la velocidad de formación del producto particulado. La velocidad de formación de producto (la velocidad de producción del polímero) estaba en el intervalo de 9,6 a 22,4 kg/h (de 21,2 a 49,4 lb/h). El producto se extrajo de forma semicontinua a través de una serie de válvulas en una cámara de volumen fijo.

La Figura 4 es representativa del sistema de reactor de lecho fluido a escala piloto usado en estos ejemplos.

Ejemplo 1: Respuesta de hidrógeno

Las proporciones de hidrógeno analizadas variaron considerablemente, con proporciones que oscilan de 0,00075 a 0,003. El motivo principal para cambiar la concentración de hidrógeno era modificar el MFR del producto y los resultados con el producto de moldeado por soplado fueron inusuales en comparación con los productos de tubo y película creados con el mismo catalizador. En la Tabla 1 se muestran resultados seleccionados de MFR a diferentes niveles de hidrógeno.

Tabla 1. Valores de MFR a varias proporciones de composición de gases H_2/C_2 en o cerca de un índice de flujo de 30 dg/min.

H_2/C_2	FI	MFR
0,00075	27	109
0,001	30,7	186
0,0015	28,8	240

Como muestran los datos de la Tabla 1, existe una dependencia sensible del MFR de la concentración de hidrógeno al usar el catalizador para moldeado por soplado. Niveles elevados de hidrógeno conducen a un MFR elevado, frente a la tendencia observada habitualmente en la producción de tubos o películas usando el mismo catalizador.

También se observó que el MFR es muy sensible al hidrógeno. Mover el hidrógeno de una proporción en gases molar de hidrógeno/etileno de 0,00075 a 0,0008 puede mover el MFR 20-40 unidades. Esta sensibilidad sugiere que un buen control de hidrógeno será crucial para cumplir las justas especificaciones de MFR.

Ejemplo 2: Valores de MFR

Los valores de MFR de partes seleccionadas del producto se muestran en la Tabla 2. El catalizador A es bis(2,3,4,5,6-pentametilfenil amido etil)amina circonio dibencilo. El catalizador B es dicloruro de bis(n-butilciclopentadienil)circonio. El catalizador C es dicloruro de (tetrametilciclopentadienil)(n-propilciclopentadienil)circonio. Dichos catalizadores están disponibles en Univation Technologies, LLC (Houston, TX).

ES 2 388 016 T3

Tabla 2. Valores de MFR para catalizadores de moldeo por soplado en varias condiciones de reacción.

Nº de Ciclo	Catalizador	Trim.	FI (l_{21} dg/min)	MFR	Densidad	T(°C)	H2/C2
1245-80	A/C	C	39	320	0,958	85	0,003
1245-80	A/B	B	28	180	0,956	105	0,0025
1245-90	A/C	B	33	101	0,9567	105	0,00075
1245-120	A/C	B	20,1	203	0,9577	100	0,0008
1245-120	A/C	B	24,7	137	0,958	100	0,00076
1245-120	A/B	B	21,2	160	0,9568	100	0,00075

Sorprendente e inesperadamente, en la Tabla 2 se observa que el MFR disminuye para un catalizador dado cuando la concentración de hidrógeno disminuye.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir una composición de poliolefina, en el que el procedimiento comprende:

5 poner en contacto uno o más monómeros olefínicos en un único reactor que contiene un sistema catalizador de dos componentes que comprende un primer componente catalizador y un segundo componente catalizador, en el que cada uno tiene una productividad del catalizador y una respuesta del agente de transferencia de cadena; en el que el único reactor tiene una concentración del agente de transferencia de cadena; en el que la respuesta del agente de transferencia de cadena una sensibilidad diferente de la del primer componente catalizador; en el que la polimerización de los monómeros olefínicos se efectúa para producir un polímero olefínico que tiene un índice de fluidez; en el que el primer componente catalizador produce una fracción de alto peso molecular (PMA) del polímero y el segundo componente catalizador produce una fracción de peso molecular bajo (PMB) del polímero, que altera la concentración del agente de transferencia de cadena presente en el reactor para mover los picos de las fracciones de PMA y PMB del polímero en la misma dirección de modo que la alteración también produce un cambio del índice de fluidez del polímero en una primera dirección; y ajustar al menos una condición en el reactor para alcanzar una división del peso molecular en la que el cambio en el índice de fluidez invierte la dirección, en el que el polímero además tiene un índice de flujo y, adicionalmente, comprende mantener el índice de flujo del polímero a aproximadamente un nivel diana después de ajustar al índice de flujo que el polímero tenía antes de ajustar.

20 2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el índice de flujo del polímero se mantiene cambiando las cantidades relativas de los componentes catalizadores primero y segundo en el reactor.

3. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que alterar y ajustar se realizan de forma concurrente.

4. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el agente de transferencia de cadena es hidrógeno o un alquilo.

25 5. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el ajuste se realiza cambiando las cantidades relativas de los componentes catalizadores primero y segundo en el reactor.

6. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el ajuste se realiza contaminando de forma selectiva uno de los componentes catalizadores más que el otro componente catalizador.

30 7. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el ajuste se realiza activando de forma selectiva uno de los componentes catalizadores más que el otro componente catalizador.

8. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el polímero es un polietileno.

9. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que los componentes catalizadores primero y segundo están presentes en un único soporte:

35 10. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que además comprende añadir un tercer componente catalizador para alcanzar la división del peso molecular en el que el cambio de proporción del índice de fluidez invierte la dirección.

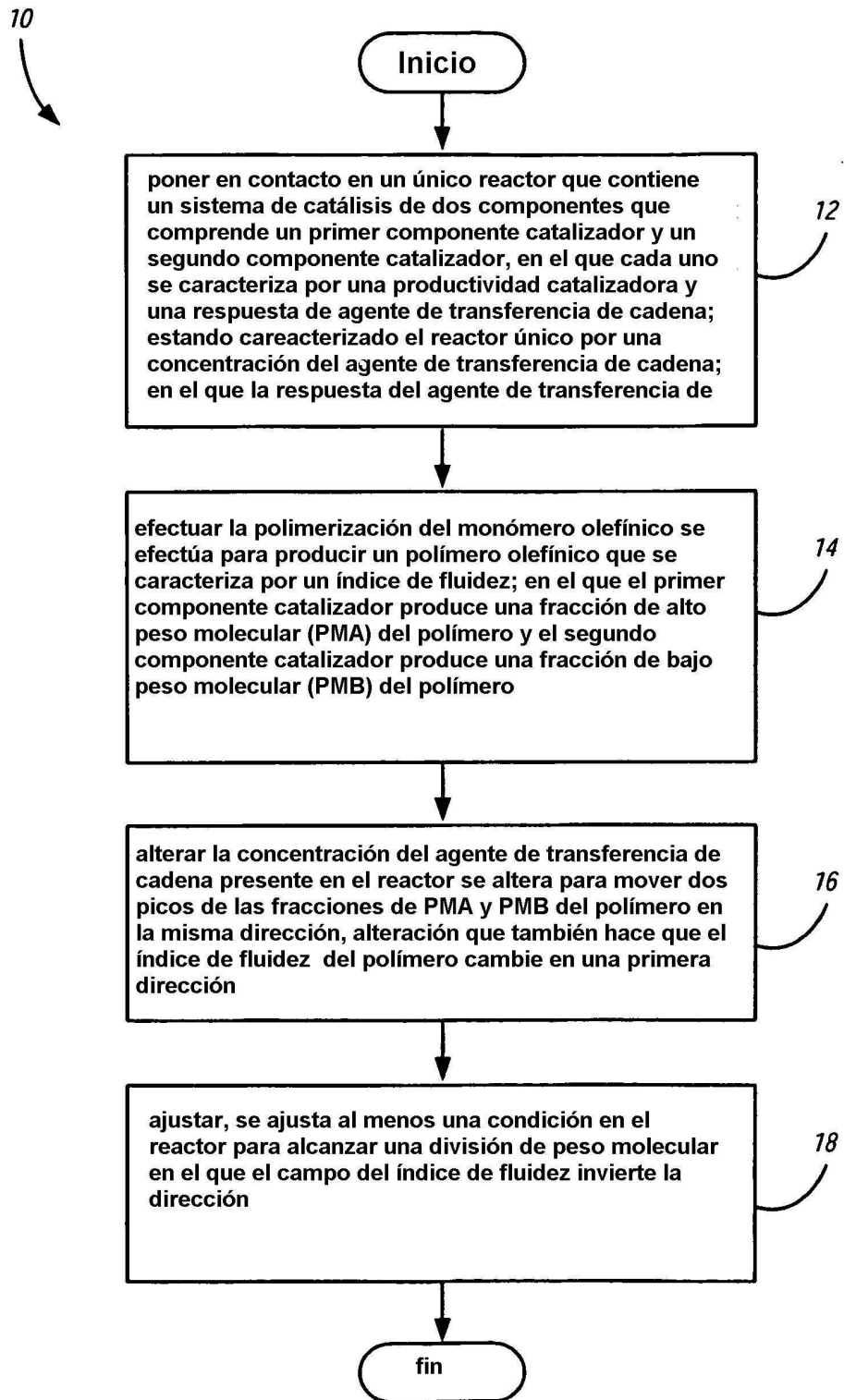


Figura 1

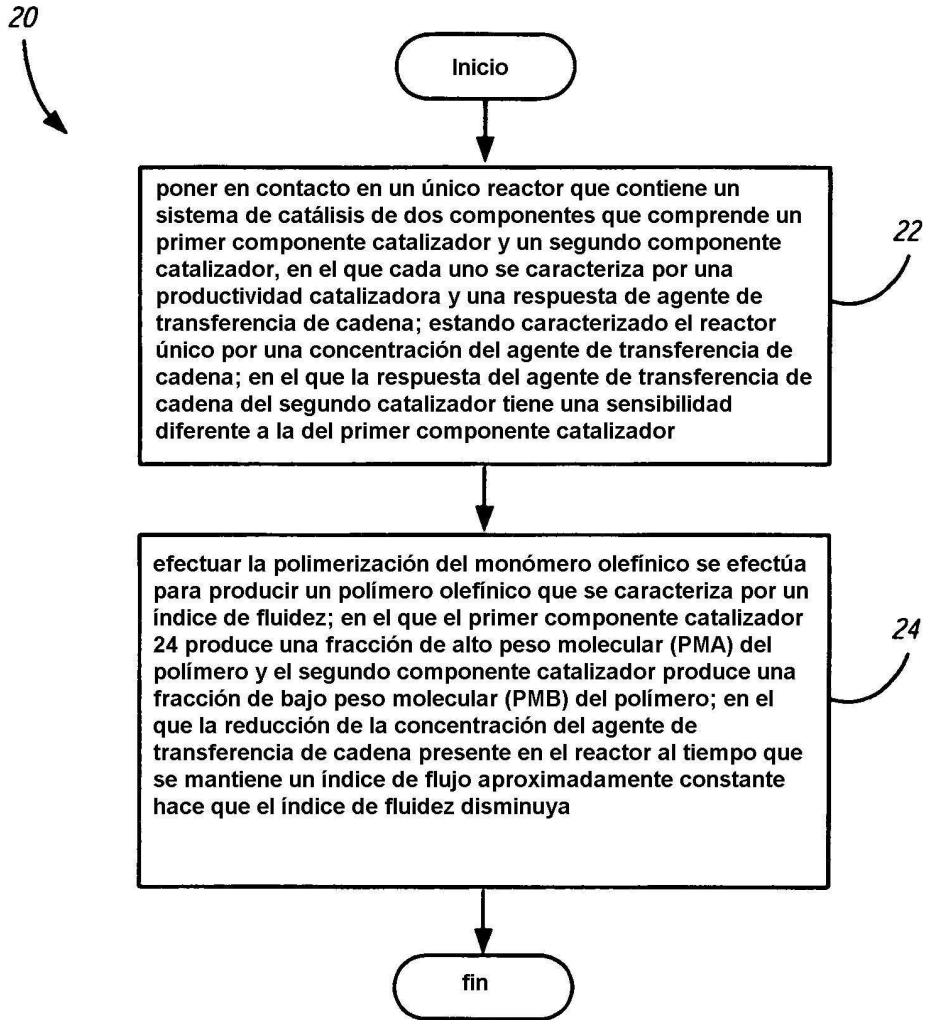


Figura 2

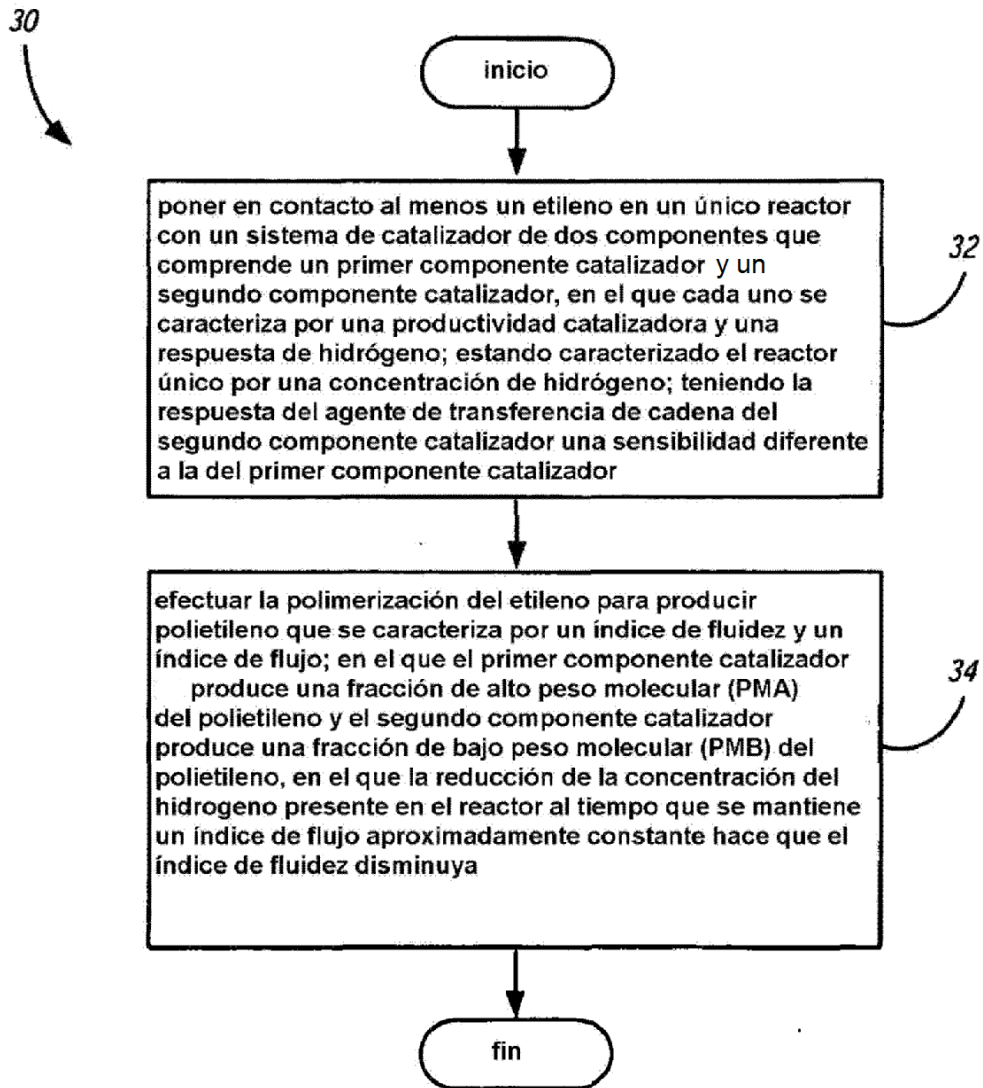


Figura 3

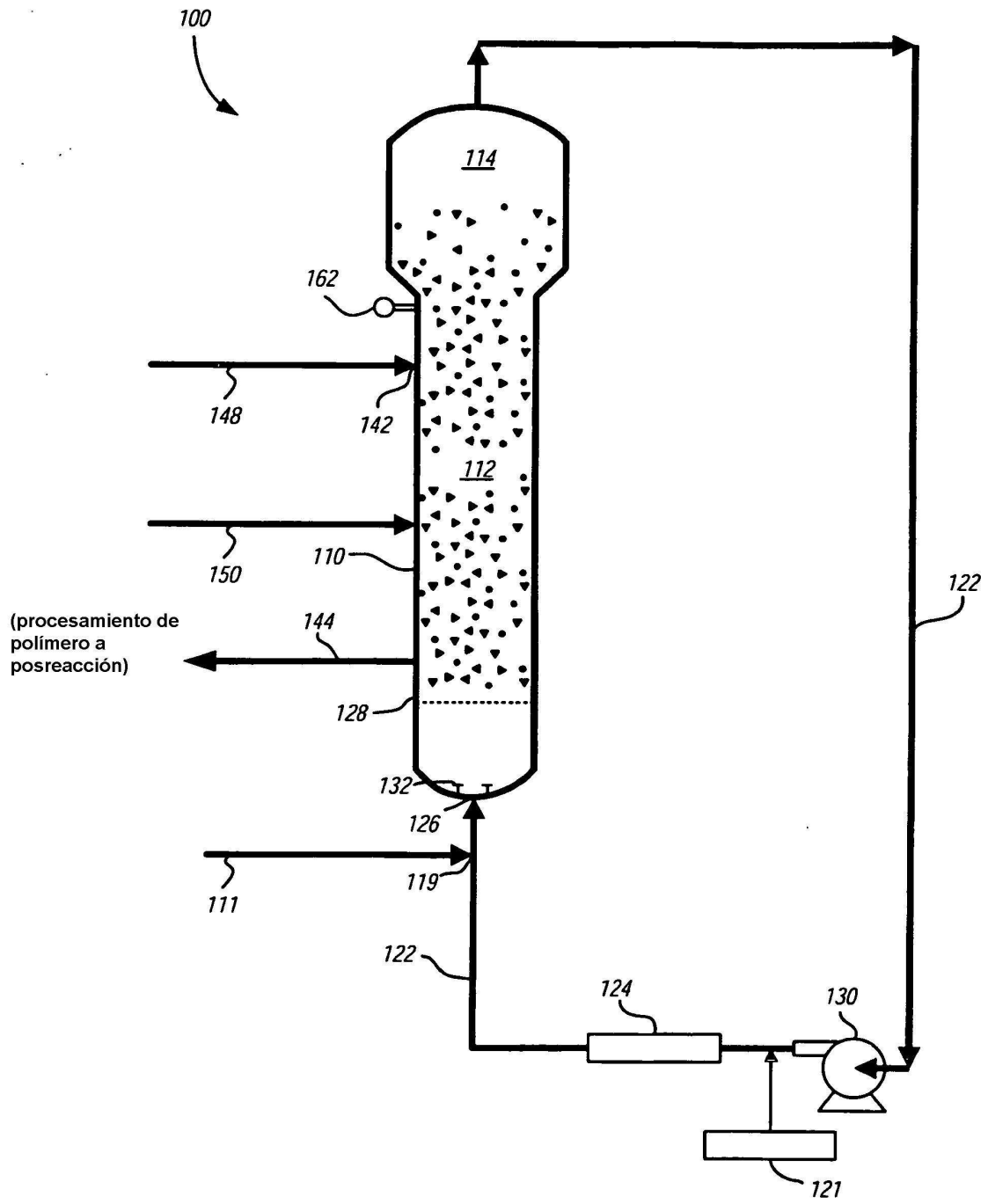


Figura 4

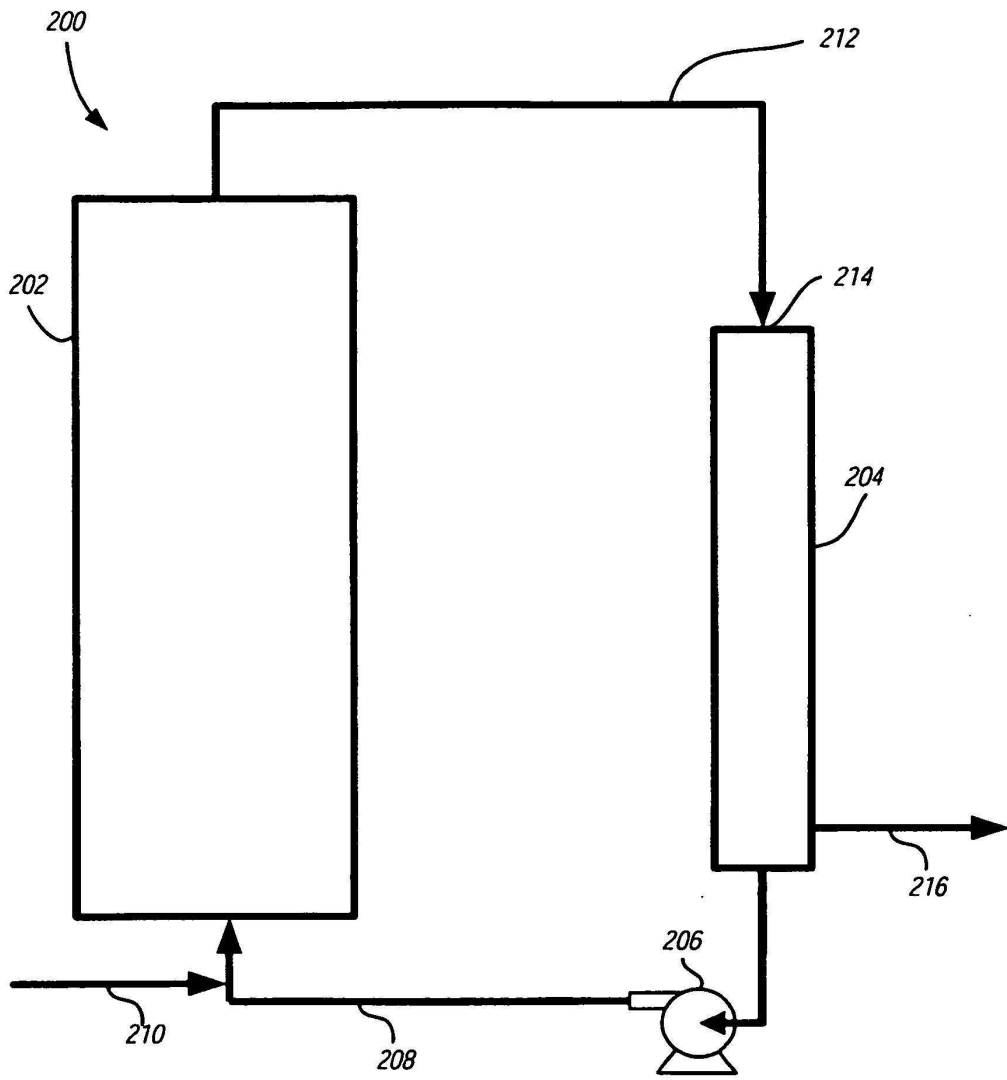


Figura 5

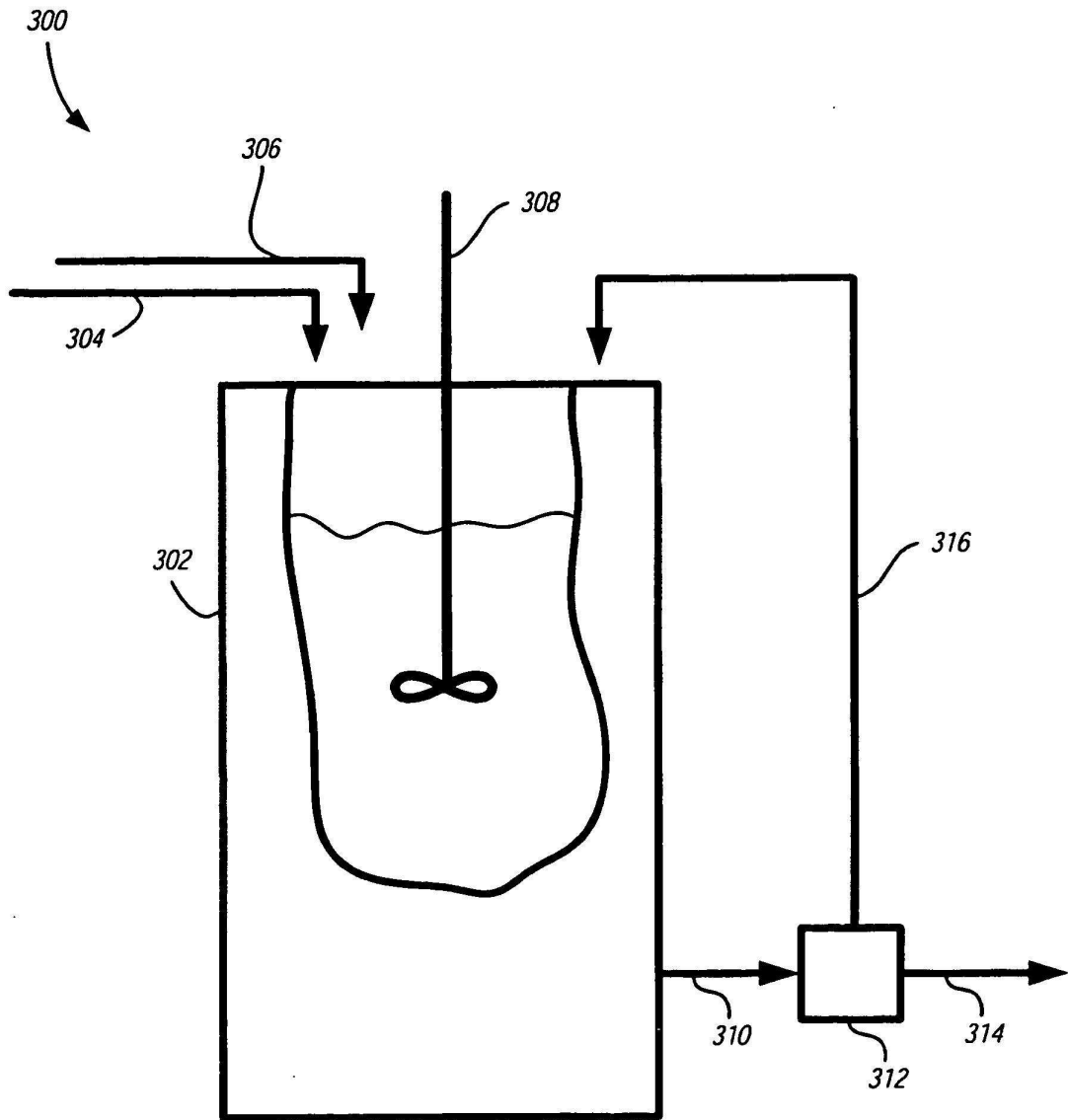


Figura 6