

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 397 912**

51 Int. Cl.:

C08F 210/16 (2006.01)

C08F 2/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.01.2010 E 10700121 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.10.2012 EP 2382247**

54 Título: **Polimerización en suspensiones de PE MIB**

30 Prioridad:

23.01.2009 US 146938 P

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

12.03.2013

73 Titular/es:

**EVONIK OXENO GMBH (100.0%)
Paul-Baumann-Strasse 1
45772 Marl, DE**

72 Inventor/es:

**GRASS, MICHAEL;
PETTIJOHN, TED;
BUCHHOLZ, STEFAN;
ELLERMANN, GERHARD;
BJALAND, ANNE BRIT;
FOLLESTAD, ARILD y
LUNDQUIST, MORTEN**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 397 912 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

Polimerización en suspensión de PE MIB

ANTECEDENTES DEL INVENTO

CAMPO DEL INVENTO

5 El presente invento se refiere a un nuevo procedimiento con alta productividad para la preparación de un interpolímero de alquenos, que comprende polimerizar por lo menos un alqueno de C_{4-10} sustituido en posición 3 y otro alqueno de C_{2-8} en un reactor de suspensión usando un sistema de catalizador soportado, que comprende un catalizador de un único sitio. El invento se refiere también a unos interpolímeros obtenibles a partir del procedimiento.

10 DISCUSIÓN DE LOS ANTECEDENTES

Los alquenos, tales como el etileno, son copolimerizados frecuentemente con unos comonómeros con el fin de obtener unos polímeros que tienen propiedades particulares. Así, es corriente copolimerizar etileno con unos comonómeros tales como 1-hexeno o 1-octeno con el fin de obtener un polímero que tiene, por ejemplo, una densidad disminuida en relación con un homopolímero de etileno. El hecho de disminuir la densidad del interpolímero tiene generalmente un impacto positivo sobre un cierto número de sus propiedades mecánicas, haciendo al polímero potencialmente más útil en un cierto número de aplicaciones finales. Así, se usan generalmente ciertos comonómeros para ajustar a medida de los deseos las propiedades de un polímero a fin de acomodarlas a su aplicación buscada. Hay un enorme número de interpolímeros de etileno disponibles comercialmente, que comprenden, p.ej. 1-hexeno o 1-octeno como comonómeros.

20 Una proporción importante de polímeros de alquenos, p.ej. un polietileno, se produce industrialmente utilizando unos sistemas de catalizadores de un único sitio, puesto que los polímeros resultantes tienden a ser más homogéneos haciendo de esta manera que su composición sea más controlable que la de unos polímeros producidos usando otros sistemas de catalizadores y más óptima para cualquier aplicación particular. Cuando se usan unos sistemas de catalizadores que comprenden un catalizador de un único sitio durante una polimerización de alquenos a escala industrial, el sistema de catalizador de un único sitio es introducido de un modo continuo dentro del sistema de reactores juntamente con los monómeros apropiados, mientras que se retira de un modo continuo el polímero deseado. La adición continua de un sistema de catalizador de nueva aportación es necesaria, puesto que cuando el deseado polialqueno es retirado desde el sistema de reacción se retira también una cierta cantidad del sistema de catalizador. Por lo tanto, es importante proporcionar una cantidad adicional del sistema de catalizador con el fin de mantener la reacción de polimerización.

Una desventaja de este equipo de producción, sin embargo, consiste en que el sistema de catalizador que es retirado desde el reactor con el deseado polímero está presente dentro del polímero, mezclado íntimamente con él. Esto significa que el polímero debe de ser sometido a una purificación para la retirada del sistema de catalizador, puesto que en caso contrario el sistema de catalizador, típicamente en forma de residuos del sistema de catalizador modificado químicamente de modo parcial, continuará permaneciendo dentro del material polimérico durante su tratamiento ulterior y su uso. En otras palabras el sistema de catalizador está presente en el polialqueno como una impureza.

La presencia de residuos de un sistema de catalizador en unos polímeros, tales como un polietileno, es indeseable por un cierto número de razones, p.ej.

- 40 - ellos hacen que la transformación, p.ej. en fibras o películas sea difícil si los residuos producen partículas del mismo o mayor tamaño que el espesor de las fibras o las películas,
- ellos reducen el rendimiento del polímero en su uso final, p.ej. se puede reducir el rendimiento óptico de unas películas producidas por uso del polímero, produciendo unas heterogeneidades observables visualmente en la película, con frecuencia denominadas geles, gafas, manchas u ojos de pescado,
- 45 - ellos pueden hacer que los polímeros sean inadecuados para su uso en aplicaciones en donde se requiere que el nivel de las impurezas allí presentes esté por debajo de una cierta norma, p.ej. en aplicaciones alimentarias y/o médicas,
- ellos, a través de su contenido de metales de transición, pueden actuar como aceleradores para una degradación de los polímeros, dando como resultado eventualmente una descoloración y una pérdida de resistencia mecánica.

50 Una etapa de purificación para eliminar residuos del sistema de catalizador a partir del polímero, usualmente denominada extracción de cenizas, se puede llevar a cabo extrayendo y lavando el polvo del polímero obtenido a partir del reactor con un alcohol (p.ej. isopropanol) mezclado opcionalmente con un hidrocarburo líquido o con agua. Algunas veces, unos hidrocarburos líquidos se usan para esta finalidad, p.ej. combinados con unos apropiados agentes formadores de complejos con metales tales como un acetilacetato. Está claro, sin embargo, que dicha etapa del proceso es compleja y que unos procesos sin tal etapa de purificación son más baratos y más fáciles de realizar que los que contienen una etapa de extracción de cenizas.

Por lo tanto, es deseable generalmente tratar de reducir al mínimo la cantidad del sistema de catalizador que se necesita para producir una cantidad dada de un polímero. Esto ayuda a eliminar la necesidad de una etapa de extracción de cenizas con el fin de superar los problemas antes mencionados al realizar el tratamiento y el uso y también para disminuir el costo de producción del polímero mediante un costo reducido del sistema de catalizador por tonelada del polímero. Éste reduce también al mínimo cualesquiera riesgos de seguridad asociados con la manipulación de materiales catalíticos. Adicionalmente, la capacidad de usar una menor cantidad del sistema de catalizador por kg del polímero final permite en algunos casos que las instalaciones de producción aumenten su velocidad de producción sin tener que aumentar el tamaño de sus reactores.

Hay un cierto número de métodos conocidos que usualmente aumentarían la productividad de un sistema de catalizador (es decir las ton del polímero/kg del sistema de catalizador) para un sistema dado de catalizador. Estos incluyen aumentar el período de tiempo de permanencia en el reactor, aumentar la temperatura de polimerización, aumentar la concentración de monómeros y/o la concentración de comonómeros. Todos estos enfoques, sin embargo, padecen de graves desventajas.

El aumento del período de tiempo de permanencia puede hacerse solamente disminuyendo la velocidad de producción, lo cual es económicamente desfavorable, o aumentando la concentración del polímero en el reactor, lo que puede conducir con facilidad a un ensuciamiento y/o a protuberancias en el reactor y al final a una larga parada para limpiar. El aumento de la concentración de un monómero tiene un efecto negativo sobre la economía de producción por reducción de la conversión relativa del monómero. El aumento de la concentración del comonómero aumenta la incorporación del comonómero y por lo tanto, en efecto, conduce a la producción de un interpolímero diferente del buscado. El aumento de la temperatura de polimerización desde la usual temperatura de funcionamiento es probablemente la estrategia más corriente empleada hasta la fecha, pero con un aumento del período de tiempo de permanencia esto puede conducir a un ensuciamiento del reactor y/o a protuberancias en el reactor y nuevamente a una larga parada para limpiar el reactor.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La Figura 1 es un gráfico del coeficiente de actividad en función de la densidad del polietileno.

La Figura 2 es un gráfico del contenido de comonómero en función de la densidad del polietileno.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DEL INVENTO

A la vista de las desventajas más arriba descritas, existe una necesidad de procedimientos de polimerización alternativos para la preparación de polímeros de alquenos y, en particular, de unos interpolímeros de alquenos que permitan que se reduzca al mínimo la cantidad del sistema de catalizador que se necesita para producir una cantidad dada de polímero. Unos procedimientos que permiten que la reacción se lleve a cabo en condiciones convencionales de temperatura y presión así como en reactores convencionales, son especialmente deseados.

Se ha encontrado ahora con sorpresa que la actividad catalítica de unos sistemas de catalizadores en forma de partículas, que comprenden un catalizador de un único sitio en la copolimerización en suspensión de 1-alquenos tales como etileno, es aumentada de manera significativa usando un alqueno de C_{4-10} sustituido en posición 3 como comonómero en vez de un convencional alqueno de C_{4-10} lineal no sustituido. Como resultado, se puede usar una cantidad significativamente más baja de un sistema de catalizador para producir una cantidad dada de un interpolímero que contiene el alqueno de C_{4-10} sustituido en posición 3 (es decir, que la productividad del sistema de catalizador es aumentada significativamente). De manera ventajosa, las propiedades principales de un interpolímero de un 1-alqueno y un alqueno de C_{4-10} sustituido en posición 3 (p.ej. el MFR₂, la densidad, el punto de fusión, el Mw, el Mn y la distribución de pesos moleculares) se pueden mantener en un nivel comparable con el de las propiedades del convencional interpolímero de un 1-alqueno y un alqueno de C_{4-10} lineal, no sustituido. Sorprendentemente, se pueden conseguir unas propiedades comparables en algunos casos por uso de menos cantidad de un alqueno de C_{4-10} sustituido en posición 3 como comonómero en vez de un comonómero de alqueno de C_{4-10} lineal, no sustituido, convencional. Por lo tanto, el procedimiento aquí descrito ofrece un enfoque económicamente atractivo para producir unos interpolímeros que se pueden usar como sustitutivos de los copolímeros de etileno y 1-hexeno y de etileno y 1-octeno disponibles comercialmente.

Unos copolímeros que comprenden etileno y 3-metil-but-1-eno han sido descritos con anterioridad en la técnica de antecedentes, p.ej. en el documento de solicitud de patente internacional WO 2008/006636, el documento de solicitud de patente europea EP-A-1197501 y el documento WO 2008/003020. Ninguno de estos documentos, sin embargo, describe la copolimerización de un alqueno de C_{2-8} y de 3-metil-but-1-eno con un sistema de catalizador en forma de partículas, que comprende un catalizador de un único sitio. Correspondientemente, ninguno de estos documentos describe o sugiere que la productividad catalítica de dicho sistema de catalizador en la copolimerización en suspensión de un alqueno de C_{2-8} , tal como etileno, se pueda aumentar de una manera significativa utilizando el 3-metil-but-1-eno como comonómero, en vez de unos comonómeros convencionales tales como 1-hexeno o 1-octeno.

En una primera forma de realización, el presente invento proporciona un procedimiento para la preparación de un interpolímero de alquenos que comprende polimerizar por lo menos un alqueno de C₄₋₁₀ sustituido en posición 3 y otro alqueno de C₂₋₈ en una polimerización en suspensión usando un sistema de catalizador en forma de partículas, que comprende un catalizador de un único sitio.

- 5 En una segunda forma de realización, el invento proporciona un interpolímero de alqueno obtenible usando un procedimiento tal como se describe en esta solicitud de patente.

10 En una tercera forma de realización, el invento proporciona un método de aumentar la productividad de un sistema de catalizador en forma de partículas, que comprende un catalizador de un único sitio, en una polimerización en suspensión, que comprende polimerizar por lo menos un alqueno de C₄₋₁₀ sustituido en posición 3 con otro alqueno de C₂₋₈.

En una cuarta forma de realización, el invento proporciona el uso de un alqueno de C₄₋₁₀ sustituido en posición 3 y de un sistema de catalizador en forma de partículas, que comprende un catalizador de un único sitio, en la preparación de un interpolímero de alqueno de C₂₋₈ por polimerización en suspensión.

Definiciones

- 15 Todos los intervalos aquí mencionados incluyen todos los valores y subvalores entre el límite inferior y el límite superior del intervalo, incluyendo los puntos finales del intervalo.

20 Como se usa aquí, el término "interpolímero de alquenos" se refiere a unos polímeros que comprenden unas unidades repetidas que se derivan de por lo menos un monómero de alqueno de C₄₋₁₀ sustituido en posición 3 y por lo menos otro alqueno de C₂₋₈. Los interpolímeros preferidos son binarios (es decir los interpolímeros preferidos son unos copolímeros) y comprenden unas unidades repetidas que se derivan de un tipo de comonómero de alqueno de C₄₋₁₀ sustituido en posición 3 y de otro tipo de monómero de alqueno de C₂₋₈. Otros interpolímeros preferidos sin ternarios, p.ej. ellos comprenden unas unidades repetidas que se derivan de un tipo de comonómero de alqueno de C₄₋₁₀ sustituido en posición 3 y de los tipos de monómero de alqueno de C₂₋₈. Unos interpolímeros particularmente preferidos son copolímeros. En unos interpolímeros preferidos, está presente por lo menos 0,01 % en peso, de manera todavía más preferible por lo menos 0,1 % en peso, p.ej. por lo menos 0,5 % en peso de cada monómero basado en el peso total del interpolímero.

25 En contraste, el término "homopolímero de alqueno" tal como se usa en el presente contexto, se refiere a unos polímeros que se componen esencialmente de unidades repetidas que se derivan de un tipo de alqueno de C₂₋₈, p.ej. etileno. Los homopolímeros pueden comprender, por ejemplo, por lo menos 99,9 % en peso, p.ej. por lo menos 99,99 % en peso de unidades repetidas que se derivan de un tipo de alqueno de C₂₋₈, basado en el peso total del polímero.

30 Tal como se usa en el presente contexto, el término "alqueno de C₄₋₁₀ sustituido en posición 3" se refiere a un alqueno que tiene: (i) un entramado principal que contiene de 4 a 10 átomos de carbono, en donde el entramado principal es la cadena de carbono más larga en la molécula, que contiene un doble enlace de alqueno, y (ii) un sustituyente (es decir, un grupo distinto de H) en la posición 3.

35 Tal como se usa en el presente contexto, el término "polimerización en suspensión" se refiere a una polimerización en la que el polímero se forma como un material sólido en un material líquido. El material líquido puede ser un monómero del polímero. En el último caso, la polimerización es citada algunas veces como una polimerización en masa. El término de polimerización en suspensión abarca lo que algunas veces se cita en la especialidad como una polimerización supercrítica, es decir una polimerización en la que el polímero es un material sólido suspendido en un fluido que está relativamente próximo a su punto crítico, o si el fluido es una mezcla, su punto pseudocrítico. Un fluido puede ser considerado relativamente próximo a su punto crítico si su factor de compresibilidad es menos del doble de su factor crítico de compresibilidad o, en el caso de una mezcla, su factor pseudocrítico de compresibilidad.

40 Tal como se usa en el presente contexto, el término "sistema de catalizador" se refiere a la entidad activa total que cataliza la reacción de polimerización. Típicamente, el sistema de catalizador es un sistema de catalizador de coordinación que comprende un compuesto de un metal de transición (el precursor de sitios activos) y un activador (algunas veces citado como catalizador concomitante) que es capaz de activar al compuesto de metal de transición. El sistema de catalizador del presente invento comprende preferiblemente un activador, por lo menos un precursor de sitios activos de metales de transición y un material de construcción de partículas que puede ser el activador u otro material. Preferiblemente, el material de construcción de partículas es un soporte.

45 Tal como se usa en el presente contexto, el término "sistema de catalizador de sitios múltiples" se refiere a un sistema de catalizador que comprende por lo menos dos diferentes sitios activos que se derivan de por lo menos dos precursores de sitios activos diferentes desde un punto de vista químico. Un sistema de catalizador de sitios

múltiples, usado en el presente invento, comprende por lo menos un catalizador de un único sitio. Ejemplos de un sistema de catalizador de sitios múltiples son uno que comprende dos o tres diferentes precursores de sitios activos de metallocenos o uno que comprende un sitio activo de Ziegler Natta y un sitio activo de metalloceno. Si hay solamente dos sitios activos en el sistema de catalizador, éste puede ser denominado un sistema de catalizador de dos sitios. Los sistemas de catalizadores de sitios múltiples en forma de partículas pueden contener sus diferentes sitios activos en un único tipo de partícula de catalizador. Alternativamente, cada tipo de sitio activo puede estar contenido cada vez en partículas separadas. Si todos los sitios activos de un tipo están contenidos en partículas separadas de un tipo, cada tipo de partículas puede entrar en el reactor a través de su propia entrada.

Como se usa en el presente contexto, el término "catalizador de un único sitio" se refiere a un catalizador que tiene un tipo de sitio catalítico activo. Un ejemplo de un catalizador de un único sitio es un catalizador que contiene metalloceno(s). Un típico catalizador de Ziegler Natta (ZN) producido a partir de p.ej. una impregnación de $TiCl_4$ dentro de un material de soporte o un catalizador de óxido de cromo (Philips) producido, p.ej., a partir de una impregnación de un óxido de cromo en una sílice, no son catalizadores de un único sitio puesto que ellos contienen una mezcla de diferentes tipos de sitios que dan lugar a cadenas de polímeros con una composición diferente.

Tal como se usa en el presente contexto, el término "sistema de catalizador en forma de partículas" significa un sistema de catalizador que cuando se alimenta al reactor de polimerización o dentro de la sección de polimerización, tiene sus sitios activos o precursores de sitio(s) activo(s) dentro de partículas sólidas, preferiblemente partículas porosas. Esto está en contraste con sistemas de catalizadores con sitios activos, o con compuestos precursores, que son líquidos o se disuelven en un líquido. Se supone generalmente que cuando se lleva a cabo una polimerización usando un catalizador en forma de partículas, las partículas del catalizador serán rotas y desmenuzadas para dar fragmentos de catalizador. Estos fragmentos están presentes después de ello dentro de unas partículas de un polímero cuando la polimerización se lleva a cabo en unas condiciones, conforme a las cuales se forma un polímero sólido. El sistema de catalizador en forma de partículas puede ser polimerizado previamente durante el proceso de producción para la preparación de un catalizador o más tarde. El término de "sistema de catalizador en forma de partículas" incluye también la situación en la que un sitio activo o un compuesto precursor de sitios activos contiene un soporte justamente antes de, o al mismo tiempo, que el sitio activo o el compuesto precursor de sitios activos entra en contacto con el monómero en el reactor de polimerización.

Como se utiliza en el presente contexto, el término "sección de polimerización" se refiere a todos los reactores de polimerización que están presentes en una polimerización de escalones múltiples. Este término abarca también cualesquiera reactores previos a la polimerización, que se usen.

Como se usa en el presente contexto, el término "multimodal" se refiere a un polímero que comprende por lo menos dos componentes, que se han producido en diferentes condiciones de polimerización usando un sistema de catalizador de sitios múltiples en un escalón y/o usando dos o más diferentes catalizadores en un escalón de polimerización, dando como resultado diferentes (medias ponderadas de) pesos moleculares y distribuciones de pesos moleculares para los componentes. El prefijo "multi" se refiere al número de diferentes componentes presentes en el polímero. Así, por ejemplo, un polímero que se compone de solamente dos componentes es denominado "bimodal". La forma de la curva de distribución de pesos moleculares, es decir el aspecto del gráfico de la fracción de peso del polímero en función de su peso molecular, de un polialqueno multimodal mostrará dos o más máximos o por lo menos estará ensanchado de manera manifiesta en comparación con las curvas para los componentes individuales. Además, una multimodalidad se puede mostrar como una diferencia en la temperatura de fusión o de cristalización de los componentes.

En contraste, un polímero que comprende un componente producido en condiciones constantes de polimerización es citado en el presente texto como unimodal.

Alqueno de C_{2-8}

Con el fin de producir un interpolímero, el alqueno de C_{2-8} deberá ser un alqueno diferente del alqueno usado como el alqueno de C_{4-10} sustituido en posición 3. Se pueden usar uno o más (p.ej. dos o tres) alquenos de C_{2-8} . Preferiblemente, sin embargo, se usan uno o dos, p.ej. uno, alqueno(s) de C_{2-8} .

Preferiblemente el alqueno de C_{2-8} es un monoalqueno. Todavía más preferiblemente, el alqueno de C_{2-8} es un alqueno terminal. En otras palabras, el alqueno de C_{2-8} está preferiblemente insaturado en los carbonos números 1 y 2. Por consiguiente, los alquenos de C_{2-8} preferidos son por lo tanto alqueno-1-enos de C_{2-8} .

El alqueno de C_{2-8} es de manera preferible un alqueno lineal. Todavía más preferiblemente, el alqueno de C_{2-8} es un alqueno de C_{2-8} sin sustituir.

Ejemplos representativos de alquenos de C_{2-8} que son apropiados para su uso en el procedimiento del presente invento incluyen etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno y 1-octeno. De manera

preferible, el alqueno de C₂₋₈ se selecciona entre etileno, propileno, 1-buteno, 4-metil-1-penteno o mezclas de ellos. De manera particularmente preferible, el alqueno de C₂₋₈ es etileno o propileno, p.ej. etileno.

5 Unos alquenos de C₂₋₈ para usarse en el presente invento están disponibles comercialmente. Alternativamente, el etileno, el propileno y el but-1-eno se pueden preparar mediante craqueo térmico. Unas olefinas lineales superiores están disponibles a partir de una oligomerización catalítica de etileno o por una síntesis de Fischer Tropsch.

Alqueno de C₄₋₁₀ sustituido

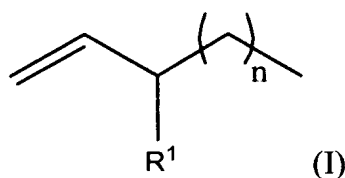
10 Se ha encontrado que la copolimerización en suspensión del alqueno de C₂₋₈ antes descrito con un alqueno de C₄₋₁₀ sustituido en posición 3 con un sistema de catalizador de un único sitio, en forma de partículas, se realiza con una eficiencia inesperadamente alta. Se ha encontrado también que para proporcionar un polímero de cualquier densidad dada, se necesita incluir en él una cantidad del alqueno de C₄₋₁₀ sustituido en posición 3 menor que la del 1-hexeno o 1-octeno. Esto es ventajoso, puesto que el costo de unos comonómeros, tales como 1-hexeno, 1-octeno o un alqueno de C₄₋₁₀ sustituido en posición 3, es mucho mayor que el costo del etileno o propileno.

15 Preferiblemente, el sustituyente presente en el átomo de carbono 3 del alqueno de C₄₋₁₀ sustituido en posición 3 es un grupo alquilo de C₁₋₆. El grupo alquilo puede estar sustituido con sustituyentes que no son hidrocarbilo o estar sin sustituir. Ejemplos representativos de los sustituyentes que no son hidrocarbilo, que pueden estar presentes en el grupo alquilo, incluyen F y Cl. Preferiblemente, sin embargo, el grupo alquilo de C₁₋₆ está sin sustituir. De manera particularmente preferible, el grupo sustituyente presente en el carbono 3 es un grupo alquilo de C₁₋₃, tal como metilo, etilo o *iso*-propilo. El metilo es un grupo sustituyente especialmente preferido.

20 Preferiblemente el alqueno de C₄₋₁₀ sustituido en posición 3 está sustituido solamente en el carbono 3. Si, no obstante, un sustituyente está presente en otra posición, éste es de manera preferible un grupo alquilo de C₁₋₆ tal como antes se ha descrito para el sustituyente presente en el carbono 3.

25 El alqueno de C₄₋₁₀ sustituido en posición 3 es preferiblemente un monoalqueno. Todavía más preferiblemente, el alqueno de C₄₋₁₀ sustituido en posición 3 es un alqueno terminal. En otras palabras, el alqueno de C₄₋₁₀ sustituido en posición 3 está situada preferiblemente insaturado en los carbonos números 1 y 2. Unos preferidos alquenos de C₄₋₁₀ sustituidos en posición 3 son por lo tanto alqu-1-enos de C₄₋₁₀ sustituidos en posición 3.

Unos preferidos alquenos de C₄₋₁₀ sustituidos en posición 3 para usarse en el procedimiento del presente invento, son los de la fórmula (I):



30 en donde **R¹** es un grupo alquilo de C₁₋₆ sustituido o sin sustituir, preferiblemente sin sustituir, y **n** es un número entero comprendido entre 0 y 6.

En compuestos preferidos de fórmula (I) **R¹** es metilo o etilo, p.ej. metilo. En otros compuestos adicionalmente preferidos de fórmula (I) **n** es 0, 1 ó 2, todavía de manera más preferible es 0 ó 1, p.ej. 0.

35 Unos ejemplos representativos de compuestos de fórmula (I), que se pueden usar en el procedimiento del presente invento, incluyen 3-metil-1-buteno, 3-metil-1-penteno, 3-metil-1-hexeno, 3-etil-1-penteno y 3-etil-1-hexeno. Un alqueno de C₄₋₁₀ sustituido en posición 3 particularmente preferido para usarse en el procedimiento del presente invento es 3-metil-1-buteno.

Unos alquenos de C₄₋₁₀ sustituidos en posición 3, destinados a usarse en el invento, están disponibles comercialmente, p.ej. a partir de Sigma-Aldrich. El 3-metil-1-buteno se puede preparar, p.ej. de acuerdo con el documento WO 2008/006633.

Sistema de catalizador

Tal como más arriba se ha descrito, se ha encontrado de manera sorprendente que la copolimerización de un alqueno de C₄₋₁₀ sustituido en posición 3, p.ej. el 3-metil-1-buteno, con un alqueno de C₂₋₈, p.ej. etileno, se realiza con una eficiencia más alta que la correspondiente copolimerización con alquenos de C₄₋₁₀ lineales convencionales. Este efecto ha sido observado específicamente con unos sistemas de catalizadores en forma de partículas que comprenden un catalizador de un único sitio.

Morfología del catalizador y soporte

El sistema de catalizador usado en el procedimiento del presente invento está en forma de partículas. Preferiblemente, el sistema de catalizador está en la forma de unas partículas que tienen un tamaño medio ponderado de partículas de 1 a 250 micrómetros, de manera preferible de 4 a 150 micrómetros. Preferiblemente, el sistema de catalizador está en la forma de un polvo libremente fluyente.

El sistema de catalizador usado en el procedimiento del presente invento comprende un catalizador de un único sitio, preferiblemente un catalizador que contiene metaloceno(s). Dichos sistemas de catalizadores son bien conocidos en la especialidad, p.ej. a partir del documento WO 98/02246, cuyo contenido se incorpora a la presente por su referencia. Las partículas del sistema de catalizador se pueden sintetizar produciendo las partículas sólidas a partir de unos componentes de materiales de partida líquidos sin ninguna operación de impregnación por separado, o ellas se pueden producir produciendo primeramente una partícula sólida y luego impregnando los precursores de sitios activos dentro de ella.

El sistema de catalizador comprende de manera preferible, un soporte, un activador y por lo menos un precursor de sitios activos de metales de transición (p.ej. un metaloceno). El activador es preferiblemente un aluminoxano, borano o borato, pero preferiblemente es un aluminoxano. Preferiblemente, el precursor de sitios activos es un metaloceno.

Unos materiales de soporte apropiados para usarse en el sistema de catalizador son bien conocidos en la especialidad. El material de soporte es preferiblemente un material inorgánico, p.ej. un óxido de silicio y/o de aluminio o MgCl₂. Preferiblemente, el soporte es un óxido de silicio y/o de aluminio. Todavía más preferiblemente, el soporte es sílice.

Preferiblemente, las partículas del soporte tienen un tamaño medio de partículas de 1 a 500 micrómetros, preferiblemente de 3 a 250 micrómetros, p.ej. de 10 a 150 micrómetros. Unas partículas de tamaño apropiado se pueden obtener tamizando para eliminar partículas de tamaño excesivo. El tamizado se puede llevar a cabo antes, durante o después de la preparación del sistema de catalizador. Preferiblemente, las partículas son esféricas. El área de superficie específica del soporte está situada preferiblemente en el intervalo de 5 a 1.200 m²/g, más preferiblemente de 50 a 600 m²/g. El volumen de poros del soporte está situado preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 5 cm³/g, preferiblemente de 0,5 - 3,5 cm³/g.

Preferiblemente, el soporte es deshidratado antes de su uso. De manera particularmente preferible, el soporte es calentado a 100 hasta 800 °C, de manera más preferible a 150 hasta 700 °C, p.ej. a aproximadamente 250 °C antes de su uso. Preferiblemente, la deshidratación se lleva a cabo durante 0,5 - 12 horas.

Unos soportes que son apropiados para la preparación de los sistemas de catalizadores que aquí se describen están disponibles comercialmente, p.ej. de las compañías Grace y PQ Corporation.

Activador

Un aluminoxano está presente preferiblemente en el sistema de catalizador como activador. El aluminoxano es de manera preferida oligomérico. De manera todavía más preferible, el aluminoxano es una molécula similar a una jaula (p.ej. multicíclica), p.ej. con una fórmula aproximada (AlR_{1,4}O_{0,8})_n en donde **n** es 10-60 y **R** es un grupo alquilo, p.ej. un grupo alquilo de C₁₋₂₀. En unos aluminoxanos preferidos, **R** es un grupo alquilo de C₁₋₈, p.ej. metilo. Un metil-aluminoxano (MAO) es una mezcla de oligómeros con una cierta distribución de pesos moleculares, de manera preferible con un peso molecular medio de 700 a 1.500. Un MAO es un aluminoxano preferido para usarse en el sistema de catalizador.

El aluminoxano puede ser modificado con un compuesto de aluminio y alquilo o de aluminio y alcoxi. Unos compuestos modificadores especialmente preferidos son aluminio alquilos, en particular aluminio trialquilos, tales como trimetil aluminio, trietil aluminio, tri-isobutil aluminio. Es particularmente preferido el trimetil aluminio.

Unos aluminoxanos, tales como un MAO, que son apropiados para la preparación de los sistemas de catalizadores que aquí se describen, están disponibles comercialmente, p.ej. de las entidades Albemarle y Chemtura.

También es posible generar el activador in situ, p.ej. por una lenta hidrólisis de trimetil aluminio dentro de los poros de un soporte. Este procedimiento es bien conocido.

5 Alternativamente, se pueden usar unos activadores basados en boro. Unos activadores basados en boro, preferidos, son aquellos en los que el boro está unido a por lo menos 3 anillos de fenilo fluorados, como se describe en el documento de patente europea EP 520732.

Alternativamente, una superficie sólida, activadora, como se describe en el documento de patente de los EE.UU. US 7.312.283 se puede usar como soporte. Son de esta índole unos óxidos inorgánicos sólidos en forma de partículas de alta porosidad que exhiben un comportamiento de ácido de Lewis o ácido de Brønsted y que han sido tratados con un componente substractor de electrones, típicamente un anión, y que han sido luego calcinados.

10 Precursor de sitios activos con un metal de transición

Generalmente, el metal de los precursores con metales de transición está en forma de complejos de 16 electrones aunque ellos pueden comprender algunas veces menos electrones, p.ej. complejos de Ti, Zr o Hf.

El precursor de sitios activos con un metal de transición es preferiblemente un metaloceno.

15 El metaloceno comprende preferiblemente un metal coordinado por uno o más ligandos de unión η . El metal es preferiblemente, Zr, Hf o Ti, especialmente Zr o Hf. El ligando de unión η es preferiblemente un ligando cíclico η^5 , es decir un grupo ciclopentadienilo homocíclico o heterocíclico opcionalmente con sustituyentes condensados o colgantes.

El metaloceno tiene preferiblemente la fórmula:



20 en donde **Cp** es un grupo ciclopentadienilo sin sustituir o sustituido, un indenilo sin sustituir o sustituido o un fluorenilo sin sustituir o sustituido (p.ej. un grupo ciclopentadienilo sin sustituir o sustituido);

estando el uno o los más sustituyente(s) opcional(es) seleccionado(s) independientemente entre halógeno (p.ej. Cl, F, Br, I), hidrocarbilo (p.ej. alquilo de C_{1-20} , alquenilo de C_{2-20} , alquinilo de C_{2-20} , arilo de C_{6-20} o arilalquilo de C_{6-20}), cicloalquilo de C_{3-12} que contiene 1, 2, 3 ó 4 heteroátomos en el resto anular, heteroarilo de C_{6-20} , haloalquilo de C_{1-20} , $-\text{SiR}''_3$, $-\text{OSiR}''_3$, $-\text{SR}''$, $-\text{PR}''_2$ o $-\text{NR}''_2$,

25 cada **R''** es independientemente H o un hidrocarbilo, p.ej. alquilo de C_{1-20} , alquenilo de C_{2-20} , alquinilo de C_{2-20} , arilo de C_{6-20} o arilalquilo de C_{6-20} ; o en el caso de $-\text{NR}''_2$, los dos **R''** pueden formar un anillo, p.ej. un anillo de 5 o 6 miembros, juntamente con el átomo de nitrógeno al que ellos están unidos.

30 **L** es un puente de 1-7 átomos, p.ej. un puente de 1-4 átomos de C y 0-4 heteroátomos, en el que el o los heteroátomo(s) puede(n) ser, p.ej. uno o más átomo(s) de Si, Ge y/o O, en donde cada uno de los átomos del puente pueden llevar independientemente unos sustituyentes (p.ej. sustituyentes alquilo de C_{1-20} , tri(alquil de C_{1-20})sililo, tri(alquil de C_{1-20})siloxi o arilo de C_{6-20}); o un puente de 1-3, p.ej. uno o dos, heteroátomos, tales como uno o más átomo(s) de Si, Ge y/o O, p.ej. $-\text{SiR}''_2$, en donde cada **R''** es independientemente un residuo alquilo de C_{1-20} , arilo de C_{6-20} , o tri(alquil de C_{1-20})sililo tal como trimetilsililo;

35 **M** es un metal de transición de los Grupos 3 hasta 10, preferiblemente de los Grupos 4 hasta 6, tal como del Grupo 4, p.ej. titanio, zirconio o hafnio, de manera preferible hafnio,

40 cada **X** es independientemente un ligando sigma tal como halógeno (p.ej. Cl, F, Br, I), hidrógeno, alquilo de C_{1-20} , alcoxi de C_{1-20} , alquenilo de C_{2-20} , alquinilo de C_{2-20} , cicloalquilo de C_{3-12} , arilo de C_{6-20} , ariloxi de C_{6-20} , arilalquilo de C_{7-20} , arilalquenilo de C_{7-20} , $-\text{SR}''$, $-\text{PR}''_3$, $-\text{SiR}''_3$, $-\text{OSiR}''_3$, $-\text{NR}''_2$ o $\text{CH}_2\text{-Y}$ en donde **Y** es arilo de C_{6-20} , heteroarilo de C_{6-20} , alcoxi de C_{1-20} , ariloxi de C_{6-20} , $-\text{NR}''_2$, $-\text{SR}''$, $-\text{PR}''_3$, $-\text{SiR}''_3$ o $-\text{OSiR}''_3$; alternativamente dos ligandos **X** están puenteados para proporcionar un ligando bidentado sobre el metal, p.ej. 1,3-pentadieno;

45 cada uno de los restos anulares más arriba mencionados, a solas o como parte de otro resto como el sustituyente para **Cp**, **X**, **R''** o **R'''** puede estar sustituido adicionalmente, p.ej. con un alquilo de C_{1-20} que puede contener uno o varios átomos de Si y/o O;

m es 1, 2 ó 3, de manera preferible 1 ó 2, de manera más preferible 2;

n es 0, 1 ó 2, de manera preferible 0 ó 1;

p es 1, 2 ó 3 (p.ej. 2 ó 3); y

la suma de **m + p** es igual a la valencia de **M** (p.ej. cuando **M** es Zr, Hf o Ti, la suma de **m + p** deberá ser 4).

50 Preferiblemente, **Cp** es un grupo ciclopentadienilo, especialmente un grupo ciclopentadienilo sustituido. Unos sustituyentes preferidos en grupos **Cp**, que incluyen el ciclopentadienilo, son alquilo de C_{1-20} . Preferiblemente, el grupo ciclopentadienilo está sustituido con un grupo alquilo de C_{1-6} de cadena lineal, p.ej. n-butilo.

Si está presente, **L** es de manera preferible un puente de metileno, etileno o sililo, en donde el sililo puede estar sustituido como más arriba se ha definido, p.ej. (dimetil)Si=, (metil-fenil)Si= o (trimetil-silil-metil)Si=; **n** es 1; **m** es 2 y **p** es 2. Cuando **L** es un puente de sililo, **R''** es preferiblemente distinto de H. Más preferiblemente, sin embargo, **n** es 0.

- 5 **X** es preferiblemente H, halógeno, alquilo de C₁₋₂₀ o arilo de C₆₋₂₀. Cuando los **X** son átomos de halógenos, ellos se seleccionan de manera preferible entre flúor, cloro, bromo y yodo. De manera sumamente preferible, **X** es cloro. Cuando **X** es un grupo alquilo de C₁₋₂₀, él es preferiblemente un grupo alquilo de C₁₋₈ de cadena lineal o ramificada, p.ej. un grupo metilo, etilo, n-propilo, n-hexilo o n-octilo. Cuando **X** es un grupo arilo de C₆₋₂₀, él es preferiblemente fenilo o bencilo. En unos metalocenos preferidos, **X** es un halógeno, p.ej. cloro.
- 10 Unos compuestos de metaloceno apropiados incluyen: dihalogenuros de bis(ciclopentadienil)metales, hidrido-halogenuros de bis(ciclopentadienil)metales, monoalquil monohalogenuros de bis(ciclopentadienil)metales, bis(ciclopentadienil)metal dialquilos y dihalogenuros de bis(indenil)metales en donde el metal es zirconio o hafnio, preferiblemente hafnio, los grupos halogenuro son preferiblemente cloro y los grupos alquilo son preferiblemente alquilo de C₁₋₆.
- 15 Ejemplos representativos de metalocenos incluyen:
bis(ciclopentadienil)ZrCl₂, bis(ciclopentadienil)HfCl₂, bis(ciclopentadienil)ZrMe₂, bis(ciclopentadienil)HfMe₂, bis(ciclopentadienil)Zr(H)Cl, bis(ciclopentadienil)Hf(H)Cl, bis(n-butyl-ciclopentadienil)ZrCl₂, bis(n-butyl-ciclopentadienil)-HfCl₂, bis(n-butyl-ciclopentadienil)ZrMe₂, bis(n-butyl-ciclopentadienil)HfMe₂, bis(n-butyl-ciclopentadienil) Zr(H)Cl, bis(n-butyl-ciclopentadienil)Hf(H)Cl, bis(pentametil-ciclopentadienil)ZrCl₂, bis(pentametil-ciclopentadienil)HfCl₂, bis-(1,3-dimetil-ciclopentadienil)ZrCl₂, bis(4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil)ZrCl₂ y etilen-[bis(4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil)]ZrCl₂.
- 20

Alternativamente, el metaloceno puede ser un catalizador de geometría estrechada (CGC, acrónimo de constrained geometry catalyst). Los de este tipo comprenden un metal de transición, **M** (preferiblemente Ti) con un ligando eta-ciclopentadienilo y dos grupos **X**, es decir son de la fórmula CpMX₂, en donde **X** es como más arriba se ha definido y el ciclo-pentadienilo tiene un sustituyente -Si(R'')₂N(R'')- en donde **R''** es como más arriba se ha definido y el átomo de N está unido directamente a **M**. De manera preferible, **R''** es alquilo de C₁₋₂₀. Preferiblemente, el ligando ciclo-pentadienilo está sustituido adicionalmente con 1 a 4, de manera preferible 4, grupos alquilo de C₁₋₂₀. Ejemplos de metalocenos de este tipo se describen en el documento de solicitud de patente de los EE.UU. US 2003/0022998, cuyo contenido se incorpora a la presente por su referencia.

25

- 30 La preparación de metalocenos se puede llevar a cabo de acuerdo con, o de una manera análoga a, los métodos conocidos a partir de la bibliografía y está dentro de las experiencias de un profesional químico de polímeros.

Otros tipos de compuestos precursores de un único sitio se describen en las citas de:

- G.J.P. Britovsek y colaboradores.: The Search for New-Generation Olefin Polymerization Catalysts: Life beyond Metalocenes [La búsqueda de catalizadores de polimerización de olefinas de nueva generación: hay vida más allá de los metalocenos], *Angew. Chemie edición internacional*, **38** (1999), página 428.
- 35

H. Makio y colaboradores.: FI Catalysts: A New Family of High Performance Catalysts for Olefin Polymerization, [Catalizadores FI: una nueva familia de catalizadores de alto rendimiento para la polimerización de olefinas], *Advanced Synthesis and Catalysis [Síntesis y catálisis avanzadas]* **344** (2002), página 477.

Unos precursores de sitios activos del tipo de Dupont-Brookhart se describen en el documento US 5880241.

- 40 Preparación de los sistemas de catalizadores

Para formar los sistemas de catalizadores destinados a su uso en el presente invento, el soporte, p.ej. sílice, es preferiblemente deshidratado (p.ej. por calentamiento). La preparación ulterior del sistema de catalizador se realiza preferiblemente en condiciones anhidras y en la ausencia de oxígeno y de agua. El soporte deshidratado es añadido luego preferiblemente a un medio líquido para formar una suspensión. El medio líquido es preferiblemente un hidrocarburo que comprende de 5 a 20 átomos de carbono, p.ej. pentano, isopentano, hexano, isohexano, heptano, octano, nonano, decano, dodecano, ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano, tolueno y mezclas de los mismos. Se pueden usar también unos isómeros de cualquiera de los hidrocarburos más arriba mencionados. El volumen del medio líquido es preferiblemente suficiente para rellenar los poros del soporte, y más preferiblemente para formar una suspensión de las partículas del soporte. Típicamente, el volumen del medio líquido será de 2 a 15 veces el volumen de poros del soporte, como se mide mediante el método de adsorción de nitrógeno (método de BET). Esto ayuda a asegurar que se consiga una distribución uniforme de los metales sobre la superficie y los poros del soporte.

45

50

En un recipiente separado, el metaloceno puede ser mezclado con un aluminóxano en el seno de un disolvente. El disolvente puede ser un hidrocarburo que comprende de 5 a 20 átomos de carbono, p.ej. tolueno, xileno,

- 5 ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano, pentano, isopentano, hexano, isohexano, heptano, octano o mezclas de los mismos. Preferiblemente, se usa tolueno. Preferiblemente, el metaloceno es simplemente añadido a la solución en tolueno, en la que el aluminóxano está presente en su forma disponible comercialmente. El volumen del disolvente es de manera preferible aproximadamente igual o menor que el volumen de poros del soporte. Luego la mezcla resultante es mezclada con el soporte, de manera preferible a una temperatura situada en el intervalo de 0 a 60 °C. La impregnación del metaloceno y del aluminóxano dentro del soporte se consigue preferiblemente usando una agitación. Esta agitación se lleva a cabo preferiblemente durante 15 minutos hasta 12 horas. Alternativamente, el soporte puede ser impregnado en primer lugar con un aluminóxano, seguido por un metaloceno. La impregnación simultánea con un aluminóxano y un metaloceno es, sin embargo, preferida.
- 10 El disolvente y/o el medio líquido son eliminados típicamente por filtración y/o decantación y/o evaporación, de manera preferible por evaporación solamente. Opcionalmente, las partículas impregnadas son lavadas con un disolvente del tipo de hidrocarburo para retirar el metaloceno y/o el aluminóxano extraíbles. La retirada del disolvente y del medio líquido desde los poros del material de soporte se consigue preferiblemente calentando y/o purgando con un gas inerte. La retirada del disolvente y del medio líquido se lleva a cabo preferiblemente en vacío.
- 15 Preferiblemente, la temperatura de cualquier etapa de calentamiento está por debajo de 80 °C, p.ej. el calentamiento se puede llevar a cabo a 40 - 70 °C. Típicamente, el calentamiento se puede llevar a cabo durante 2 a 24 horas. Alternativamente, las partículas del sistema de catalizador pueden permanecer en la forma de una suspensión y se pueden usar tal como están cuando se alimentan al reactor de polimerización; sin embargo, esto no es preferido.
- 20 La carga con un metaloceno y un aluminóxano sobre el soporte es tal que la proporción del aluminóxano (seco), sobre el soporte varía entre 10 y 90 % en peso, de manera preferible entre 15 y 50 % en peso, de manera todavía más preferible entre 20 y 40 % en peso, basada en el peso total del catalizador sólido seco. La cantidad de metal de transición sobre el soporte es de manera preferible de 0,005 - 0,2 mmol/g del catalizador sólido seco, de manera todavía más preferible de 0,01-0,1 mmol/g del catalizador sólido seco.
- 25 La relación molar de Al : metal de transición en el sistema de catalizador sólido puede variar entre 25 y 10.000, usualmente dentro del intervalo de 50 a 980, pero de manera preferible de 70 a 500 y de manera sumamente preferible de 100 a 350.
- 30 Un sistema de catalizador en forma de partículas se puede producir también usando un activador de boro, en vez de un activador de aluminóxano, p.ej. tal como se describe en el documento US 6.787.608. En su Ejemplo 1, un soporte inorgánico es deshidratado, y luego modificado en la superficie por impregnación con un alquil-aluminio, lavado para eliminar el alquil-aluminio en exceso y secado. Subsiguientemente, el soporte es impregnado con una solución aproximadamente equimolar de un activador de boro y un trialquil-aluminio, luego mezclado con un precursor de metaloceno, específicamente un metaloceno CGC, luego filtrado, lavado y secado.
- 35 También el documento US 6.350.829 describe el uso de un activador de boro, pero usando principalmente unos compuestos complejos de bis metalocenos como precursores de sitios activos. El soporte tratado con un metal alquilo secado es impregnado con una mezcla del metaloceno y del activador de boro (sin ningún metal alquilo adicional), y luego se eliminan los materiales volátiles.
- 40 El material de soporte se puede mezclar también con la solución de un metaloceno justamente antes de la polimerización. El documento 7.312.283 describe dicho procedimiento. Un material en forma de partículas de un óxido metálico poroso es impregnado con sulfato de aluminio disuelto en agua, y luego calcinado en aire seco, mantenido bajo nitrógeno, y luego mezclado con un hidrocarburo líquido. Por separado, se preparó una solución mezclando un metaloceno con un 1-alqueno, y luego mezclando en un metal alquilo. La polimerización se realizó en un reactor continuo de suspensión, dentro del cual se alimentaron continuamente tanto el óxido metálico sulfatado en forma de partículas como la solución de metaloceno, de manera tal que las dos corrientes de alimentación fueron mezcladas inmediatamente antes de entrar en el reactor. Por lo tanto, el óxido metálico tratado funciona tanto como un activador como también en calidad de un soporte de catalizador.
- 45 Unos métodos alternativos para soportar catalizadores de un único sitio a través de un soporte previamente formado y un aluminóxano se presentan en los documentos EP 279 863, WO 93/23 439, EP 793 678, WO 96/00 245 y, WO 97/29 134.
- 50 Unos métodos alternativos para soportar catalizadores de un único sitio a través de unos soportes previamente formados y unos activadores de boro se presentan en los documentos WO 91/09 882 y WO 97/31 038.
- Unos métodos para obtener sistemas de catalizadores en forma de partículas, sin emplear soportes previamente formados, se presentan en los documentos EP 810 344 y EP 792 297.

Sistemas de catalizadores de sitios múltiples

Sistemas de catalizadores de sitios múltiples para su uso en la polimerización comprende un catalizador de un único sitio.

5 El sistema de catalizador de sitios múltiples puede consistir en híbridos de dos (o más) diferentes familias de catalizadores. Por ejemplo, se pueden usar conjuntamente un catalizador de Ziegler Natta y sitios catalíticos de un solo sitio, p.ej. impregnando el precursor de sitios de metaloceno y el activador para el metaloceno dentro de los poros de un catalizador de Ziegler Natta en forma de partículas. Alternativamente, se puede usar un óxido de cromo juntamente con un metaloceno, p.ej. por impregnación, en condiciones inertes, de un precursor de sitios de metaloceno y un activador para el metaloceno dentro de los poros de un catalizador de óxido de cromo
10 activado térmicamente, en forma de partículas.

15 Los catalizadores de un único sitio son particularmente útiles en la preparación de sistemas de catalizadores de sitios múltiples. Un preferido sistema de catalizador de sitios múltiples es uno que comprende dos metalocenos, p.ej. uno que tiene una tendencia a producir un polímero de peso molecular más alto y otro que tiene una tendencia a producir un polímero de peso molecular más bajo o uno que tiene una tendencia a incorporar un comonomero y uno que tiene una menor tendencia a hacer esto. Los dos metalocenos pueden ser, por ejemplo, unos metalocenos isoméricos en aproximadamente la misma relación como se ha producido en su síntesis. Preferiblemente, sin embargo, el sistema de catalizador de sitios múltiples comprende un sitio activo que produce tanto un componente polimérico de peso molecular más bajo como una incorporación de un comonomero más baja que otro sitio. Se prefieren particularmente unos sistemas de catalizadores de doble sitio (sistemas de catalizadores de sitios múltiples con dos sitios) que contienen dichos sitios.
20

Alta actividad/productividad del catalizador

25 Una característica importante del procedimiento del presente invento consiste en que el sistema de catalizador más arriba descrito tiene un alto coeficiente de actividad en la copolimerización de un alqueno de C_{2-8} y de un alqueno de C_{4-10} sustituido en posición 3 a una temperatura de polimerización de aproximadamente 80 °C. Preferiblemente, el coeficiente de actividad del sistema de catalizador es por lo menos de 160 g de un polialqueno/(g de cat, h, bar), todavía más preferiblemente el coeficiente de actividad del sistema de catalizador es por lo menos de 180 g de un polialqueno/(g de cat, h, bar), p.ej. por lo menos 200 g de un polialqueno/(g de cat, h, bar). No hay ningún límite superior para el coeficiente de actividad, p.ej. este puede ser tan alto como 5.000 g de un polialqueno/(g de cat, h, bar).

30 La alta productividad catalítica del procedimiento del presente invento tiene muchas ventajas. Por ejemplo, ella disminuye el costo de producción del polímero y reduce al mínimo cualesquiera riesgos para la seguridad asociados con la manipulación de materiales catalíticos puesto que se requiere menos cantidad de ellos. Adicionalmente, la capacidad de usar una cantidad menor de un sistema de catalizador por kg del polímero final en la mayor parte de los casos permite que las instalaciones de producción aumenten su rendimiento de salida de producción sin tener
35 que aumentar el tamaño de sus reactores o los sistemas de alimentación de materiales del catalizador.

Polimerización y procedimiento corriente abajo

Procedimientos de polimerización

40 La reacción de polimerización en suspensión se lleva a cabo en convencionales reactores de bucle circulante o de depósito sometido a agitación. Unos apropiados procedimientos para la preparación de polialquenos son, por ejemplo, el procedimiento de reactores de suspensión en depósitos escalonados de Hostalen (en donde el sistema de catalizador y el polímero pasan sucesivamente desde un reactor a otro reactor) para polietileno desarrollado por LyondellBasell, el procedimiento de reactores de suspensión en depósitos escalonados de LyondellBasell y Maruzen para un polietileno, el procedimiento de reactores de suspensión en depósitos escalonados de Mitsui para polietileno desarrollado por Mitsui, el procedimiento de preparación de polietileno en suspensión de un único bucle CPC desarrollado por Chevron Phillips, el procedimiento en suspensión de bucles escalonados de Innovene desarrollado por Ineos, una parte del procedimiento de reactores de suspensión escalonados y en fase gaseosa de Borstar para polietileno desarrollado por Borealis y una parte del procedimiento en suspensión (en masa) de bucles escalonados y en fase gaseosa para polipropileno de Spheripol desarrollado por LyondellBasell. La alta actividad de los sistemas de catalizadores descritos aquí anteriormente permite que se lleve a cabo una eficiente polimerización
45 en suspensión. La productividad del sistema de catalizador total es de manera preferible igual a la productividad del sistema de catalizador sólido. Preferiblemente, la productividad conseguida basándose en el peso (en seco) total del sistema de catalizador en el procedimiento de polimerización es por lo menos de 1 ton del polímero/kg del sistema de catalizador. Todavía más preferiblemente, la productividad del sistema de catalizador total es por lo menos de 2 ton del polímero/kg del sistema de catalizador, p.ej. por lo menos de 3 ton del polímero/kg del sistema de
50

catalizador. El límite superior no es crítico pero puede ser del orden de 30 ton. del polímero/kg del sistema de catalizador. Ventajosamente, el procedimiento se desarrolla típicamente sin ensuciamiento de los reactores.

Parámetros y funcionamiento de reactores de suspensión

5 Las condiciones para llevar a cabo unas polimerizaciones en suspensión están bien consagradas en la especialidad. La temperatura de reacción está situada preferiblemente en el intervalo de 30 a 120 °C, p.ej. de 50 a 100 °C. La presión de la reacción estará situada preferiblemente en el intervalo de 1 a 100 bares, p.ej. de 10 a 70 bares. El periodo de tiempo de permanencia en el reactor o los reactores (es decir, en la sección de polimerización) está situado preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 6 horas, p.ej. de 1 a 4 horas. El diluyente usado será generalmente un hidrocarburo alifático que tiene un punto de ebullición situado en el intervalo de -70 a 100 °C. Unos diluyentes preferidos incluyen n-hexano, isobutano y propano, especialmente isobutano.

10 El hidrógeno es también alimentado preferiblemente dentro del reactor para funcionar como un agente regulador del peso molecular. Típicamente, y de manera especial para catalizadores con metallocenos del Grupo 4 con por lo menos un grupo ciclopentadienilo, la relación molar entre la alimentación de hidrógeno y la alimentación del alqueno de C₂₋₈ dentro del sistema de reactores es de 1 : 10.000 - 1 : 500.

15 Preferiblemente, la reacción de polimerización se lleva a cabo como un proceso continuo o semi-continuo. Por lo tanto, los monómeros, el diluyente y el hidrógeno se alimentan preferiblemente de una manera continua o semi-continua dentro del reactor. Preferiblemente, el sistema de catalizador es también alimentado de manera continua o semi-continua dentro del reactor. Todavía más preferiblemente, la suspensión del polímero es retirada de una manera continua o semi-continua desde el reactor. Por el concepto de semi-continua se entiende que la adición y/o la retirada son controladas de manera tal que ellas se realicen en intervalos de tiempo relativamente cortos en comparación con el período de tiempo de permanencia del polímero en el reactor, p.ej. entre 20 segundos y 2 minutos, durante por lo menos un 75 % (p.ej. un 100 %) de la duración de la polimerización.

20 Así, en un procedimiento preferido, el sistema de catalizador es inyectado preferiblemente dentro del reactor en un caudal igual a su caudal de retirada desde el reactor. Una ventaja del invento que aquí se describe, sin embargo, consiste en que, puesto que se puede usar menos cantidad del sistema de catalizador por kg del polímero producido, se retira desde el reactor menos cantidad del sistema de catalizador juntamente con el polímero. Los interpolímeros obtenidos directamente a partir de la polimerización comprenden, por lo tanto, menos impurezas que se derivan del sistema de catalizador.

25 Cuando se usa con un comonómero de alqueno de C₄₋₁₀ sustituido en posición 3, el sistema de catalizador en forma de partículas que aquí se ha descrito proporciona una actividad muy alta, haciendo posible una alta productividad (ton del polímero/kg del sistema de catalizador). Consiguientemente, se requieren en el reactor unas concentraciones relativamente bajas del sistema de catalizador. Preferiblemente, la concentración del sistema de catalizador en la polimerización en suspensión es de menos que 0,3 kg/ton de la suspensión, todavía de manera más preferible de menos que 0,2 kg/ton de la suspensión, p.ej. de menos de 0,1 kg/ton de la suspensión.

30 Preferiblemente, la concentración del sistema de catalizador es por lo menos de 0,01 kg/ton de la suspensión. Preferiblemente, la concentración del polímero presente en el reactor durante la polimerización está situada en el intervalo de 15 a 55 % en peso basado en la suspensión total, más preferiblemente de 25 a 50 % en peso basado en la suspensión total. Dicha concentración puede ser mantenida controlando el caudal de adición de monómeros, el caudal de adición del diluyente y del sistema de catalizador y, en cierta extensión, el caudal de retirada de la suspensión de polímero desde el reactor de suspensión. Para la polimerización en masa de propileno, los parámetros controladores para la concentración del polímero son los caudales de alimentación del propileno y del sistema de catalizador.

Polimerización escalonada que incluye una fase gaseosa

35 La polimerización en suspensión más arriba descrita puede ser combinada con una o más polimerizaciones adicionales, es decir en un procedimiento de escalones múltiples. Así, por ejemplo, dos polimerizaciones en suspensión se pueden llevar a cabo en secuencia (p.ej. en los procedimientos en suspensión de Mitsui, Hostalen o Innovene) o una polimerización en suspensión puede ser seguida por una polimerización en fase gaseosa (p.ej. en los procedimientos Borstar o Spheripol). Alternativamente, una polimerización en suspensión puede ser precedida por una polimerización en fase gaseosa.

40 Cuando un polímero es producido en un procedimiento de escalones múltiples, los reactores pueden estar en paralelo o en serie, pero se prefiere la disposición en serie. Si los componentes del polímero se producen en una disposición en paralelo, los polvos se mezclan y extruden preferiblemente para la homogeneización.

45 Cuando se produce un polímero en un procedimiento secuencial de escalones múltiples, usando unos reactores acoplados en serie y usando diferentes condiciones en cada uno de los reactores, los componentes polímeros,

5 producidos en los diferentes reactores, tendrán cada uno ellos su propia distribución de pesos moleculares y su propio peso molecular medio ponderado. Cuando la curva de distribución de pesos moleculares de dicho polímero es registrada, las curvas individuales de estas fracciones son superpuestas dentro de la curva de distribución de pesos moleculares para el producto polímero resultante total, proporcionando usualmente una curva con dos o más máximos distintos. El producto de una polimerización de escalones múltiples es usualmente un polialqueno multimodal.

Si se emplea adicionalmente una polimerización en fase gaseosa, entonces las condiciones son preferiblemente las siguientes:

- 10 - la temperatura está situada dentro del intervalo de 50 - 130 °C, preferiblemente de 60 - 115 °C
- la presión está situada dentro del intervalo de 10 - 60 bares, preferiblemente de 10 - 40 bares
- se podría añadir hidrógeno para controlar la masa molar de una manera conocida en la especialidad (p.ej. en una concentración de 5 - 1.000 ppm mol)
- el período de tiempo de permanencia es típicamente de 0,5 a 3 horas.

15 El gas usado será corrientemente un gas no reactivo tal como nitrógeno juntamente con un monómero (p.ej. etileno) y opcionalmente con un comonómero de alqueno de C₄₋₁₀ sustituido en posición 3. Alternativamente, se puede no añadir otro comonómero juntamente con el comonómero de alqueno de C₄₋₁₀ sustituido en posición 3. Alternativamente, se puede no añadir ningún comonómero. Adicionalmente, se añade preferiblemente un hidrocarburo de bajo punto de ebullición tal como propano.

20 Cuando no se añade ningún comonómero en la polimerización en fase gaseosa, el componente polímero procedente de la polimerización en fase gaseosa es un homopolímero de alqueno. La polimerización se puede realizar de una manera conocida en la especialidad, tal como en un lecho fluidizado por un gas circulante que actúa como un refrigerante, un agente de suministro y agitación del monómero o en un lecho fluidizado sometido a agitación mecánica o en un lecho circulante. El producto polímero puede ser recuperado desde los reactores de fase gaseosa usando unas técnicas convencionales en la especialidad.

25 Unos procedimientos escalonados para un polietileno producen preferiblemente una combinación de un componente principal A de peso molecular más bajo y con un contenido más bajo de comonómero (es especialmente preferido el valor 0 cuando se producen unos productos finales con una densidad más alta que 940 g/dm³) y de un componente principal B de peso molecular más alto y con un contenido más alto de comonómero(s). El componente A es preferiblemente producido en un reactor A' en el que el nivel de hidrógeno es más alto y el nivel de comonómero es más bajo que en el reactor B' donde se produce el componente B. Si el reactor A' precede al B', se prefiere que el hidrógeno deba ser separado por arrastre desde la corriente de polímero de A' hasta B'. Si el reactor B' precede al A', entonces de manera preferible no se añade ninguna cantidad suplementaria de comonómero al reactor B' y se prefiere retirar una parte significativa del comonómero no convertido desde la corriente de polímero de B' hasta A'. También se prefiere que el alqueno de C₄₋₁₀ sustituido en posición 3 se use en el reactor donde se produce el polímero con la incorporación más alta de comonómero, y de manera especialmente preferida en todos los reactores del procedimiento en donde se usa un comonómero.

40 Cuando se usa una polimerización de escalones múltiples, el componente polímero de más bajo peso molecular es producido preferiblemente en el reactor de suspensión como se ha descrito con detalle anteriormente. El componente de peso molecular más alto puede ser producido en otro reactor de suspensión o en un reactor de fase gaseosa. Los reactores pueden ser conectados en paralelo o en serie, pero preferiblemente ellos son conectados en serie. Preferiblemente, el mismo sistema de catalizador se usa en ambos reactores. Preferiblemente, el sistema de catalizador es alimentado solamente dentro del primer reactor y circula desde éste, juntamente con el polímero, hasta el o los siguiente(s) reactor(es) en secuencia. El componente de peso molecular más alto puede ser un interpolímero (p.ej. un copolímero) o un homopolímero. Preferiblemente, es un copolímero y, de manera más preferible, es un copolímero que comprende un alqueno de C₄₋₁₀ sustituido en posición 3 tal como se ha descrito aquí anteriormente.

50 Una polimerización previa se puede emplear tal como es bien conocido en la especialidad. En una típica polimerización previa se produce menos de aproximadamente 5 % en peso del polímero total. Una polimerización previa no se cuenta como un escalón con respecto a la consideración de si se trata de un procedimiento de un único escalón o de escalones múltiples.

Preferiblemente, sin embargo, el procedimiento del presente invento es una polimerización de un único escalón en un reactor de suspensión.

Alternativamente, se pueden preparar polímeros multimodales por uso de dos o más diferentes catalizadores de un único sitio en un único reactor.

Alternativamente, se pueden usar unos sistemas de catalizadores de sitios múltiples, como se han descrito con anterioridad, con el fin de preparar polímeros multimodales. En este caso, con el fin de conseguir las óptimas propiedades del polímero, especialmente en un sistema de un único reactor, es preferible que el sistema de catalizador de sitios múltiples tenga una relación tan alta como sea posible entre la incorporación de un comonomero en un sitio I que incorpora más cantidad y en otro sitio II que incorpora menos cantidad. Se ha encontrado sorprendentemente que el comonomero de alqueno de C_{4-10} sustituido en posición 3, como anteriormente se ha descrito, para numerosas combinaciones de sitios activos, proporciona una relación más alta en comparación con la correspondiente reacción que usa unos comonomeros convencionales tales como 1-buteno y 1-hexeno. Es especialmente favorable, por lo tanto, utilizar un alqueno de C_{4-10} sustituido en posición 3 con un sistema de catalizador de sitios múltiples.

Un polímero multimodal se puede obtener por lo tanto en un único reactor o en un sistema de dos o más reactores, o p.ej. en un procedimiento de reactores escalonados. Preferiblemente, sin embargo, se usa un procedimiento de un único reactor (exceptuando unos opcionales reactores para la polimerización previa, que producen menos de un 7 % del polímero total). Preferiblemente, se usa un sistema de catalizador de sitios múltiples que comprende dos o más (p.ej. dos) precursores de sitios activos de metalocenos.

Una posibilidad adicional consiste en mezclar diferentes interpolímeros como se han descrito aquí anteriormente, p.ej. antes de una granulación. La mezclado es, sin embargo, menos preferible para la producción de un polímero multimodal, p.ej. por una polimerización de escalones múltiples o por el uso de dos o más diferentes catalizadores de un único sitio en un único reactor.

20 Polímeros multimodales y unimodales

Unos interpolímeros multimodales como se han descrito aquí anteriormente, y especialmente aquellos en los que el componente A de peso molecular más alto tiene un contenido más alto de comonomero que el componente B de peso molecular más bajo, pueden poseer en algunos casos algunas ventajas con respecto a los interpolímeros unimodales.

Comparado con un interpolímero unimodal, con la misma densidad y con la misma facilidad alta de extrusión en lo que se refiere a unos procedimientos de husillo y matriz de extrusora, se puede preparar un interpolímero multimodal que comprende p.ej. etileno y un alqueno de C_{4-10} sustituido en posición 3, que tiene un más alto agrietamiento por esfuerzos, un fallo por esfuerzos circunferenciales con agrietamiento frágil y/o una resistencia al lento crecimiento de las grietas. Dichos interpolímeros son particularmente útiles para aplicaciones de moldeo y de tuberías, en donde ellos proporcionan una resistencia mejorada al agrietamiento por esfuerzos y una lenta propagación de las grietas así como en aplicaciones de películas, en las que ellos permiten una mejorada resistencia a los impactos y con frecuencia una mejorada resistencia al desgarramiento.

Adicionalmente, los interpolímeros multimodales, como se han descrito más arriba, también tienen una más alta resistencia en estado fundido, equivalente a una más alta resistencia al pandeo, que es una ventaja en la extrusión de grandes tuberías y en el moldeo por soplado de artículos, especialmente de piezas grandes.

Los interpolímeros multimodales, como se han descrito aquí anteriormente, pueden exhibir también unas propiedades de obturación mejoradas (p.ej. una más baja temperatura mínima de obturación y una más baja amplitud del intervalo de temperaturas de obturación) en comparación con un polímero unimodal que tiene la misma densidad y la misma facilidad para extrusión. Esto es particularmente útil en la producción de películas.

Por otra parte, los interpolímeros unimodales, como se han descrito aquí anteriormente, tienen con frecuencia una viscosidad más baja con unos esfuerzos de cizalladura muy bajos en comparación con los interpolímeros multimodales. Esto es útil, por ejemplo en procedimientos de moldeo rotatorio en donde se puede conseguir una mejor resistencia mecánica del producto con el mismo tiempo de ciclo. Además, dichos interpolímeros pueden poseer un bajo grado de alabeo o combadura, haciéndolos ventajosos para el moldeo por inyección.

45 Requisitos y procesos corriente abajo

Cuando el producto polímero final es obtenido a partir de un reactor de suspensión, el polímero es retirado desde éste y el diluyente es preferiblemente separado desde él por evaporación súbita o filtración. La mayor parte del diluyente y del comonomero no convertido es reciclada de retorno al o a los reactor(es) de polimerización. Preferiblemente, el polímero es luego secado (p.ej. para eliminar residuos de líquidos y gases desde el reactor). Debido a su contenido relativamente bajo de residuos del sistema de catalizador, preferiblemente el polímero no es sometido a una etapa de extracción de cenizas, es decir a un lavado con un alcohol, opcionalmente mezclado con un hidrocarburo líquido o agua.

Con el fin de que el polímero pueda ser manipulado sin dificultades, tanto dentro como corriente abajo del proceso de polimerización, el polvo de polímero procedente del o los reactor(es) deberá estar en un estado libremente fluyente, de manera preferible por tener unas partículas relativamente grandes de alta densidad a granel, p.ej. en donde menos de un 10 % en peso del polímero es más pequeño que un tamaño de 100 µm, y la densidad a granel en estado suelto es más alta que 300 kg/m³.

Preferiblemente, los procesos que van desde la polimerización hasta la salida del extrusor de granulación se llevan a cabo bajo una atmósfera de un gas inerte (p.ej. N₂).

Se añaden al polímero preferiblemente agentes antioxidantes (agentes estabilizadores del proceso y agentes antioxidantes a largo plazo). Como agente antioxidante, se pueden usar todos los tipos de compuestos conocidos para esta finalidad, tales como fenoles impedidos o semi-impedidos estéricamente, aminas aromáticas, aminas alifáticas impedidas estéricamente, fosfatos orgánicos y compuestos que contienen azufre (p.ej. tioéteres).

Preferiblemente, los antioxidantes se seleccionan entre el conjunto formado por fosfatos orgánicos y fenoles impedidos o semi-impedidos estéricamente, es decir unos fenoles que comprenden dos o un residuo(s) voluminoso(s), respectivamente, en posición orto con relación al grupo hidroxilo, y compuestos que contienen azufre.

Ejemplos representativos de compuestos fenólicos impedidos estéricamente incluyen 2,6-di-terc.-butil-4-metil fenol; tetrakis-(3-(3',5'-di-terc.-butil-4-hidroxi-fenil)-propionato de pentaeritritilo; 3-(3',5'-di-terc.-butil-4-hidroxi-fenil)-propionato de octadecilo; 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris-(3,5-di-terc.-butil-4-hidroxi-fenil)benceno; bis-(3,5-di-terc.-butil-4-hidroxi-fenil)-propionato de 2,2'-tiodietileno; (3,5-di-terc.-butil-4-hidroxi bencil monoetil-fosfonato) de calcio; isocianurato de 1,3,5-tris(3',5'-di-terc.-butil-4'-hidroxi-bencilo); éster glicólico de bis-(ácido 3,3-bis-(4'-hidroxi-3'-terc.-butil-fenil)butanoico); 4,4'-tiobis(2-terc.-butil-5-metil-fenol); 2,2'-metilen-bis(6-(1-metil-ciclohexil)para-cresol); n,n'-hexametilén bis(3,5-di-terc.-butil-4-hidroxi-hidrocinaamida; 2,5,7,8-tetrametil-2-(4',8',12'-trimetil-tridecil)croman-6-ol; 2,2'-etilidénbis(4,6-di-terc.-butil-fenol); 1,1,3-tris(2-metil-4-hidroxi-5-terc.-butil-fenil)butano; 1,3,5-tris(4-terc.-butil-3-hidroxi-2,6-dimetil-bencil)-1,3,5-triazina-2,4,6-(1h,3h,5h)-triona; 3,9-bis(1,1-dimetil-2-(beta-(3-terc.-butil-4-hidroxi-5-metil-fenil)-propionilo)etil)-2,4,8,10-tetraoxaespíro(5,5)undecano; bis(3,5-bis(1,1-dimetil-etil)-4-hidroxi-benceno-propanoato) de 1,6-hexanodilo; 2,6-di-terc.-butil-4-nonil-fenol; el triéster del ácido 3,5-di-terc.-butil-4-hidroxi-hidrocinaámico con 1,3,5-tris(2-hidroxietil)-s-triazina-2,4,6(1h,3h,5h)-triona; 4,4'-butilidén-bis(6-terc-butil-3-metil-fenol); 2,2'-metilén bis(4-metil-6-terc.-butil-fenol); 2,2-bis(4-(2-(3,5-di-t-butil-4-hidroxi-hidrocinaamilo)etoxi-fenil)propano; bis-(3-terc.-butil-4-hidroxi-5-metil-fenil)propionato de tri(etilenglicol); ésteres de 3,5-bis(1,1-dimetil-etil)-4-hidroxi-alquilo de C₁₃₋₁₅ ramificados y lineales de ácido benceno-propanoico; 6,6'-di-terc.-butil-2,2'-tiodi-p-cresol; ((3,5-bis(1,1-dimetil-etil)-4-hidroxi-fenil)metil)fosfonato de dietilo; 4,6-bis(octiltiometil)-o-cresol; ésteres de 3,5-bis(1,1-dimetil-etil)-4-hidroxi-alquilo de C₇₋₉ ramificados y lineales de ácido benceno-propanoico; 1,1,3-tris[2-metil-4-[3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxi-fenil)propionilo]x-5-t-butil-fenil] butano; y un producto de reacción butilado de p-cresol y dicitlopentadieno.

Entre estos compuestos se prefiere incluir especialmente los siguientes compuestos antioxidantes de tipo fenólico: tetrakis(3-(3',5'-di-terc.-butil-4-hidroxi-fenil)-propionato de pentaeritritilo; 3-(3',5'-di-terc.-butil-4-hidroxi-fenil)propionato de octadecilo; 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris-(3,5-di-terc.-butil-4-hidroxi-fenil)benceno; isocianurato de 1,3,5-tris(3',5'-di-terc.-butil-4'-hidroxi-bencilo), el éster glicólico de bis-(ácido 3,3-bis-(4'-hidroxi-3'-terc.-butil-fenil)butanoico); y 3,9-bis(1,1-dimetil-2-(beta-(3-terc.-butil-4-hidroxi-5-metil-fenil)propionilo)etil)-2,4,8,10-tetraoxaespíro(5,5)undecano.

Unos preferidos agentes antioxidantes del tipo de fosfatos orgánicos contienen un resto de fosfonito. Ejemplos representativos de unos preferidos agentes antioxidantes del tipo de fosfito/fosfonito incluyen fosfito de tris(2,4-di-t-butil-fenilo); 4,4'-bifenilén-di-fosfonito de tetrakis-(2,4-di-t-butil-fenilo), di-fosfito de bis(2,4-di-t-butil-fenil)-pentaeritritilo; di-fosfito de di-estearil-pentaeritritilo; fosfito de tris-nonil-fenilo; di-fosfito de bis(2,6-di-t-butil-4-metil-fenil)pentaeritritilo; fosfito de 2,2'-metilénbis(4,6-di-t-butil-fenil)octilo; fosfito de 1,1,3-tris(2-metil-4-di-tridecil-5-t-butil-fenil)butano; fosfito de 4,4'-butilidénbis(3-metil-6-t-butil-fenil-di-tridecilo); di-fosfito de bis(2,4-dicumil-fenil)pentaeritritol; el éster etílico de ácido bis(2-metil-4,6-bis(1,1-dimetil-etil)fenil)fosforoso; 2,2',2''-nitriilo trietil fosfito de tris(3,3',5,5'-tetra-t-butil-1,1'-bifenil-2,2'-diilo); éster de butiletil propanodiol cíclico, el éster de 2,4,6-tri-t-butil-fenilo del ácido fosforoso; di-fosfito de bis(2,4,6-tri-t-butil-fenil)-pentaeritritilo; fluorofosfonito de 2,2'-etilidénbis(4,6-di-t-butil-fenilo), 6-(3-terc.-butil-4-hidroxi-5-metil-fenil)propoxi)-2,4,8,10-tetra-terc.-butil-dibenzo(d,t)(1.3.2)dioxafosfepina; y 4,4'-bifenilén-di-fosfonito de tetrakis-(2,4-di-t-butil-5-metil-fenilo).

Entre los compuestos más arriba mencionados, se prefiere incluir los siguientes compuestos antioxidantes del tipo de fosfito/fosfonito: 4,4'-difenilén-di-fosfonito de tetrakis(2,4-di-t-butil-fenilo); di-fosfito de bis(2,6-di-t-butil-4-metil-fenil)pentaeritritilo; di-fosfito de di-estearil-pentaeritritilo; y di-fosfito de bis(2,4-dicumilfenil)pentaeritritol.

Como agente antioxidante se puede usar o bien un único compuesto o una mezcla de compuestos. De manera particularmente preferible, se pueden usar en combinación un compuesto fenólico impedido estéricamente y un compuesto del tipo de fosfito/fosfonito. El compuesto fenólico impedido estéricamente actúa típicamente como un agente estabilizador a largo plazo. El compuesto de fosfito/fosfonito actúa típicamente como un agente estabilizador del proceso.

- Una persona experta puede determinar con facilidad una cantidad apropiada del agente antioxidante que se ha de incluir en el polímero. Como anteriormente se ha discutido, sin embargo, los polímeros producidos por el procedimiento del presente invento contienen menos cantidad de residuos del sistema de catalizador que los polímeros convencionales y por lo tanto es posible añadir a éstos menos cantidad del agente antioxidante. Por lo tanto, un agente antioxidante fenólico impedido estéricamente se puede usar en una cantidad de 200 - 1.000 ppm en peso, más preferiblemente de 300 - 800 ppm en peso, p.ej. de 400 - 600 ppm en peso o alrededor de 500 ppm en peso. La cantidad del agente antioxidante del tipo de fosfito/fosfonito orgánico presente en el polímero es preferiblemente de 50 - 500 ppm en peso, más preferiblemente de 100 - 350 ppm en peso y con la máxima preferencia de 150 - 200 ppm en peso.
- Los agentes antioxidantes antes mencionados son particularmente preferidos cuando la cantidad del metal de transición presente en el polímero es suficiente para acelerar las reacciones de oxidación, cuando el nivel del metal de transición en el polímero es de más que 1 μmol del metal de transición por kg del polímero, más típicamente de más que 2 μmol del metal de transición por kg del polímero, p.ej. de más que 6 μmol del metal de transición por kg del polímero. Dichos niveles de metales de transición pueden aparecer puesto que los interpolímeros se preparan con frecuencia sin ninguna etapa de lavado (p.ej. de extracción de cenizas).
- Otros aditivos (agentes antiapelmazantes, tandas patrón para colorear, agentes antiestáticos, agentes de deslizamiento, materiales de carga, agentes absorbentes de rayos UV, agentes lubricantes, agentes neutralizadores de ácidos y elastómeros fluorados y otros agentes para el tratamiento de polímeros) se pueden añadir opcionalmente al polímero.
- Antes de la introducción en el aparato convertidor de material plástico el polímero es elaborado ulteriormente para conseguir que menos de un 10 % en peso del polímero tenga un tamaño menor que 2 mm como tamaño promedio (media ponderada) y una densidad aparente en estado suelto mayor que 400 kg/m^3 .
- El polímero o la mezcla de polímeros preferiblemente se extrude y granula para dar gránulos. Antes de la extrusión, el polímero entra en contacto preferiblemente con menos que 1 kg/ton , todavía más preferiblemente con menos que 0,1 kg/ton de agua o de un alcohol. Antes de la extrusión, el polímero no entra en contacto preferiblemente con ningún ácido.
- Los aditivos (p.ej. agentes para el tratamiento de polímeros o antiapelmazantes) se pueden añadir después de la granulación del polímero. En este caso, los aditivos se usan preferiblemente como tandas patrón y gránulos mezclados con ellas antes de ser extrudidos o moldeados para dar películas o artículos.
- Composición y propiedades de los polímeros
- La cantidad del monómero de alqueno de C_{2-8} (p.ej. etileno) presente en el interpolímero del invento es de manera preferible de 60 - 99,99 % en peso, de manera todavía más preferible de 80 - 99,9 % en peso, p.ej. de 90 - 99,5 % en peso. En unos interpolímeros, en los que la cantidad más grande del alqueno de C_{2-8} es propileno, está adicionalmente presente por lo menos 3 - 10 % en peso de etileno.
- La cantidad del monómero de alqueno de C_{4-10} sustituido en posición 3 (p.ej. 3-metil-1-buteno) presente en el interpolímero del invento, es preferiblemente de 0,01 a 40 % en peso, más preferiblemente de 0,1 - 20 % en peso, p.ej. de 0,5 - 10 % en peso, todavía más preferiblemente de menos que 7 % en peso.
- Cuando aquí se dice que la cantidad de un monómero dado presente en un polímero es una cierta cantidad, ha de entenderse que el monómero está presente en el polímero en la forma de una unidad repetida. Una persona experta puede determinar con facilidad cuál es la unidad repetida para cualquier monómero dado.
- La densidad del interpolímero del invento está situada preferiblemente en el intervalo de 835 - 970 kg/m^3 . Cuando el alqueno de C_{2-8} es etileno, la densidad está situada preferiblemente en el intervalo de 880 - 950 kg/m^3 , todavía más preferiblemente en el intervalo de 910 - 940 kg/m^3 , p.ej. de 920 - 930 kg/m^3 .
- Cuando el alqueno de C_{2-8} es propileno, la densidad está situada preferiblemente en el intervalo de 880 - 910 kg/m^3 , todavía más preferiblemente en el intervalo de 885 - 910 kg/m^3 , p.ej. de 890 - 910 kg/m^3 . Cuando el alqueno de C_{2-8} es propileno la cantidad de materiales solubles en xileno del interpolímero está situada preferiblemente en el intervalo de 0,5 - 30 % en peso, más preferiblemente de 1 - 10 % en peso, p.ej. de 3 - 8 % en peso.
- El índice de fluidez de masa fundida MFR_2 del interpolímero del invento está situado preferiblemente en el intervalo de 0,01 - 1.000 $\text{g}/10 \text{ min}$. Cuando el alqueno de C_{2-8} es etileno, el MFR_2 del polímero está situado preferiblemente en el intervalo de 0,01 - 500 $\text{g}/10 \text{ min}$, más preferiblemente en el intervalo de 0,1 - 100 $\text{g}/10 \text{ min}$, p.ej. de 0,5 - 10 $\text{g}/10 \text{ min}$. Cuando el alqueno de C_{2-8} es propileno, el MFR_2 del polímero está situado preferiblemente en el intervalo de 0,1 - 1.000 $\text{g}/10 \text{ min}$, más preferiblemente en el intervalo de 1 - 150 $\text{g}/10 \text{ min}$, p.ej. de 10 - 50 $\text{g}/10 \text{ min}$.

La temperatura de fusión del interpolímero del invento está situada preferiblemente en el intervalo de 90 - 240 °C. Cuando el alqueno de C₂₋₈ es etileno, la temperatura de fusión está situada más preferiblemente en el intervalo de 100 - 140 °C, todavía más preferiblemente en el intervalo de 110 - 130 °C, p.ej. de 115 - 125 °C. Cuando el alqueno de C₂₋₈ es propileno, la temperatura de fusión está situada más preferiblemente en el intervalo de 120 - 160 °C, todavía más preferiblemente en el intervalo de 130 - 155 °C, p.ej. 135 - 150 °C.

El peso molecular medio numérico Mn del interpolímero está situado preferiblemente en el intervalo de 7.000 - 500.000 g/mol. Cuando el alqueno de C₂₋₈ es etileno, el Mn está situado más preferiblemente en el intervalo de 9.000 - 250.000 g/mol, todavía más preferiblemente en el intervalo de 15.000 - 150.000 g/mol, p.ej. de 25.000 - 70.000 g/mol. Cuando el alqueno de C₂₋₈ es propileno, el Mn está situado más preferiblemente en el intervalo de 10.000 - 100.000 g/mol, todavía más preferiblemente en el intervalo de 14.000 - 70.000 g/mol, p.ej. de 20.000 - 50.000 g/mol.

El peso molecular medio ponderado (Mw) del interpolímero del invento está situado preferiblemente en el intervalo de 20.000 - 1.000.000 g/mol. Cuando el alqueno de C₂₋₈ es etileno, el peso molecular medio ponderado está situado más preferiblemente en el intervalo de 30.000 - 700.000 g/mol, todavía más preferiblemente en el intervalo de 50.000 - 150.000 g/mol, p.ej. de 70.000 - 130.000 g/mol. Cuando el alqueno de C₂₋₈ es propileno, el peso molecular medio ponderado está situado más preferiblemente en el intervalo de 30.000 - 700.000 g/mol, todavía más preferiblemente en el intervalo de 50.000 - 400.000 g/mol, p.ej. de 80.000 - 200.000 g/mol.

La relación Mw/Mn del interpolímero del invento está situada preferiblemente en el intervalo de 1 - 50. Cuando el alqueno de C₂₋₈ es etileno, la Mw/Mn del interpolímero está situada preferiblemente en el intervalo de 1 - 50, más preferiblemente en el intervalo de 2 - 30, p.ej. de 2 - 5. Cuando el alqueno de C₂₋₈ es propileno, la Mw/Mn está situada más preferiblemente en el intervalo de 1 - 10, todavía más preferiblemente en el intervalo de 2 - 10, p.ej. de 2 - 5. Cuando el polímero es multimodal, cada uno de los componentes deberá tener una Mw/Mn situada en el intervalo de 2 - 5, más preferiblemente en el intervalo de 2 - 4, de manera sumamente preferible en el intervalo de 2 - 3,5.

Preferiblemente, el interpolímero del presente invento es unimodal.

Las cadenas poliméricas del interpolímero del presente invento pueden ser lineales en el sentido de que no tienen ninguna ramificación medible de la cadena larga. Alternativamente, ellos pueden tener un cierto grado de ramificación de la cadena larga, que se puede producir p.ej. mediante ciertos sitios catalíticos, especialmente un metaloceno tal como los metalocenos CGC, o por una polimerización con dienos o por una modificación después del reactor, p.ej. a través de radicales. Si está presente, sin embargo, una ramificación de la cadena larga se introduce preferiblemente durante la polimerización, sin añadir una cantidad suplementaria de los reaccionantes, p.ej. usando un mono-Cp metaloceno tal como se ha debatido anteriormente, o unos metalocenos con dos anillos de Cp (que incluyen indenilo y fluorenilo) y que tienen un único puente entre los anillos de Cp. Una ramificación en la cadena larga proporciona útiles propiedades reológicas similares a las de los polímeros de peso molecular más amplio (y de esta manera un mejorado comportamiento en el tratamiento) mientras que en realidad mantienen una distribución relativamente estrecha de pesos moleculares, medida, p.ej., por GPC (cromatografía de penetrabilidad en gel).

El interpolímero del presente invento se obtiene con una alta pureza. Así, el interpolímero contiene solamente muy pequeñas cantidades de residuos de catalizador o del sistema del catalizador. Preferiblemente, la cantidad del total de residuos del sistema de catalizador en el interpolímero del invento es de menos que 4.000 ppm en peso, todavía más preferiblemente de menos que 2.000 ppm en peso, p.ej. de menos que 100 ppm en peso. Por el "total del sistema de catalizador" se entienden el precursor de sitios activos, el activador, el soporte u otro material de construcción de partículas de catalizador y cualesquiera otros componentes del sistema de catalizador.

Los metales de transición son perjudiciales en las películas en unas concentraciones mucho más bajas, puesto que ellos actúan como agentes aceleradores para la degradación del polímero causada por el oxígeno y por la temperatura, proporcionando una decoloración y reduciendo o destruyendo las propiedades mecánicas. Una ventaja particular del procedimiento del presente invento es la de que él proporciona unos polímeros que contienen cantidades muy pequeñas del metal de transición. Los polímeros producidos por el procedimiento del invento comprenden preferiblemente menos de 100 µmol del metal de transición por kg del polímero, más preferiblemente menos que 50 µmol del metal de transición por kg del polímero, todavía más preferiblemente menos que 25 µmol del metal de transición por kg del polímero, p.ej. menos que 15 µmol del metal de transición por kg del polímero.

Aplicaciones

El interpolímero del presente invento es por lo tanto útil en una amplia gama de aplicaciones, considerando especialmente que él no ha sido sometido a una etapa de extracción de cenizas. Se puede usar, por ejemplo, en aplicaciones médicas o para la producción de envases para alimentos, en donde es importante que se reduzca al mínimo la cantidad de impurezas presentes en el polímero.

El interpolímero se puede usar también para el moldeo así como en aplicaciones de tuberías.

Moldeo

El interpolímero del presente invento se puede usar de manera ventajosa en aplicaciones de moldeo. Se pueden usar, por ejemplo, el moldeo por soplado, el moldeo por inyección o el moldeo rotatorio.

5 Ejemplos representativos de artículos moldeados por soplado que se pueden producir, incluyen botellas o recipientes, que, p.ej. tienen un volumen de desde 200 ml hasta 300 litros. Unos interpolímeros preferidos para el moldeo por soplado tienen una densidad de más que 945 g/dm^3 , p.ej. de $945 - 970 \text{ g/dm}^3$. Los interpolímeros preferidos para el moldeo por soplado tienen un MFR_{21} de $1 - 40 \text{ g/10 min}$.

10 Ejemplos representativos de artículos moldeados por inyección que se pueden producir, incluyen cajas, embalajes de tablas, envases de paredes delgadas, alojamientos de material plástico, cubos, juguetes, estantes, bastidores, almohadillas de carriles, cubos de basura, casquetes y cierres. Los interpolímeros preferidos para el moldeo por inyección tienen una densidad de más que 955 g/dm^3 , p.ej. de $955 - 970 \text{ g/dm}^3$. Los interpolímeros preferidos para el moldeo por inyección tienen un MFR_2 de $0,5 - 100 \text{ g/10 min}$.

15 Ejemplos representativos de artículos moldeados rotatoriamente, que se pueden producir, incluyen depósitos de agua, barriles, recipientes, contenedores y pequeños botes. Los interpolímeros preferidos para el moldeo rotatorio tienen una densidad de $915 - 950 \text{ g/dm}^3$. Los interpolímeros preferidos para el moldeo rotatorio tienen un MFR_2 de $0,5 - 5 \text{ g/10 min}$.

Tuberías

20 El interpolímero del presente invento se puede usar ventajosamente en aplicaciones de tuberías. Preferiblemente, se usa en tuberías de HDPE (polietileno de alta densidad), p.ej. de acuerdo con los patrones PE80 o PE100. Las tuberías se pueden usar p.ej. para la distribución de agua y gas, alcantarillas, aguas residuales, usos agrícolas, suspensiones, productos químicos, etc.

25 Unos interpolímeros preferidos para su uso en aplicaciones de tuberías tienen una densidad de $930 - 960 \text{ g/dm}^3$, preferiblemente de $940 - 954 \text{ g/dm}^3$, más preferiblemente de $942 - 952 \text{ g/dm}^3$. Los interpolímeros preferidos para su uso en aplicaciones de tuberías tienen también un MFR_5 de $0,1 - 0,5 \text{ g/10 min}$, más preferiblemente de $0,15 - 0,4 \text{ g/10 min}$. Unos interpolímeros preferidos para su uso en aplicaciones de tuberías tienen una $\text{MFR}_{21}/\text{MFR}_5$ de $14 - 45$, más preferiblemente de $16 - 37$, de manera sumamente preferible de $18 - 30$. Los interpolímeros preferidos para su uso en aplicaciones de tuberías tienen un contenido de comonómeros de $0,8 - 5 \%$ en peso, más preferiblemente de $1 - 3 \%$ en peso. Si se usan con una adición de negro de carbono, la densidad del interpolímero con el negro de carbono es preferiblemente de $940 - 970 \text{ g/dm}^3$, más preferiblemente de $948 - 966 \text{ g/dm}^3$, todavía más preferiblemente de $953 - 963 \text{ g/dm}^3$.

Si el interpolímero comprende más de un componente, él comprende preferiblemente:

35 A. Una proporción de componente(s) del polímero que es de $25 - 65 \%$ en peso, más preferiblemente $35 - 60 \%$ en peso del interpolímero y comprende menos de 1% en peso de comonómero, más preferiblemente menos de $0,5 \%$ en peso de comonómero y tiene un MFR_2 de $50 - 5.000 \text{ g/10 min}$, más preferiblemente de $100 - 1.000 \text{ g/10 min}$.

B. Una proporción de componente(s) del polímero que es $25 - 65 \%$ en peso, más preferiblemente $35 - 60 \%$ en peso del interpolímero y comprenden más de $0,5 \%$ en peso de comonómero, más preferiblemente más de 1% en peso y tiene un MFR_2 de $50 - 5.000 \text{ g/10 min}$, más preferiblemente de $100 - 1.000 \text{ g/10 min}$.

40 Habiendo descrito en términos generales este invento, se puede obtener una comprensión adicional haciendo referencia a ciertos ejemplos específicos que se proporcionan en el presente texto con finalidades de ilustración solamente y no se pretende que sean limitadores a menos que se especifique otra cosa distinta.

EJEMPLOS

El presente invento será descrito ahora con referencia a los siguientes Ejemplos no limitadores en los que:

45 La Figura 1 es un gráfico del coeficiente de actividad en función de la densidad del polietileno; y la Figura 2 es un gráfico de contenido de comonómero en función de la densidad del polietileno.

Métodos de determinación

A menos que se diga otra cosa distinta, los siguientes parámetros fueron medidos con muestras de polímeros como se describen en las Tablas que siguen más adelante.

Los MFR₂, MFR₅ y MFR₂₁ fueron medidos de acuerdo con la norma ISO 1133 con unas cargas mecánicas de 2,16, 5,0, y 21,6 kg respectivamente. Las mediciones se hicieron a 190 °C para interpolímeros de polietileno y a 230 °C para interpolímeros de polipropileno.

5 Los pesos moleculares y la distribución de los pesos moleculares, los Mn, Mw y la MWD se midieron mediante una cromatografía de penetrabilidad en gel (GPC, acrónimo de Gel Permeation Chromatography) de acuerdo con el siguiente método: El peso molecular medio ponderado Mw y la distribución de pesos moleculares (MWD, acrónimo de Molecular Weight Distribution = Mw/Mn en que Mn es el peso molecular medio numérico y Mw es el peso molecular medio ponderado) se miden por un método basado en la norma ISO 16014-4:2003. Un instrumento Waters 150CV plus, equipado con un detector del índice de refracción y un viscosímetro en línea, se usó con unas columnas de 3 x HT6E styragel de Waters (de un polímero de estireno y divinilbenceno) y 1,2,4-tricloro-benceno (TCB, estabilizado con 250 mg/l de 2,6-di terc butil-4-metil-fenol) como disolvente a 140 °C y con un caudal constante de 1 ml/min. Se inyectaron 500 µl de una solución de la muestra por cada análisis. El conjunto de columna fue calibrado usando una calibración universal (de acuerdo con la norma ISO 16014-2:2003) con 15 patrones de poliestireno (PS) con estrecha distribución de pesos moleculares en el intervalo de 1,0 kg/mol a 12.000 kg/mol. Estos patrones procedían de Polymer Labs y tenían una Mw/Mn de 1,02 a 1,10. Se usaron unas constantes de Mark Houwink para poliestireno y polietileno (**K**: $9,54 \times 10^{-5}$ dl/g y **a**: 0,725 para PS y **K**: $3,92 \times 10^{-4}$ dl/g y **a**: 0,725 para PE). Todas las muestras se produjeron disolviendo 0,5 - 3,5 mg de un polímero en 4 ml (a 140 °C) de TCB estabilizado (el mismo que en la fase móvil) y manteniendo a 140 °C durante 3 horas y a 160 °C durante otra 1 hora con ocasional sacudimiento antes de tomar muestras dentro del instrumento de GPC.

20 La temperatura de fusión se midió de acuerdo con la norma ISO 11357-1 en el aparato Perkin Elmer DSC-7 para calorimetría de barrido diferencial. Unas curvas de calentamiento se tomaron desde -10 °C hasta 200 °C a razón de 10 °C/min. Se mantuvo durante 10 min en 200 °C. Unas curvas de enfriamiento se tomaron desde 200 °C hasta -10 °C a razón de 10 °C por min. La temperatura de fusión fue tomada como el pico de la endoterma del segundo calentamiento.

25 El contenido de comonomero (% en peso) se determinó basándose en una determinación por espectroscopia de infrarrojos con transformada de Fourier (FTIR, acrónimo de Fourier transform infrared spectroscopy) calibrada con C13-RMN.

30 La densidad de los materiales se mide de acuerdo con la norma ISO 1183:1987 (E), método D, con mezclas de isopropanol y agua como líquido en gradiente con trozos procedentes de placas moldeadas por compresión. La velocidad de enfriamiento de las placas cuando se cristalizaban las muestras era de 15 °C/min. El tiempo de acondicionamiento fue de 16 horas.

Los materiales solubles en xileno se determinaron de acuerdo con la norma ISO-6427, anejo B1992.

El coeficiente de actividad para los experimentos de polimerización a escala de banco de pruebas se calcula por la siguiente ecuación:

35

$$\text{Coeficiente de actividad (kg/(g, bar, h))} = \frac{\text{(rendimiento de polímero (kg))}}{\text{(cantidad de catalizador (g)) \cdot (presión parcial de etileno (bar)) \cdot (tiempo de polimerización-(h))}}$$

40 Para polimerizaciones continuas, el coeficiente de actividad es análogo usando una velocidad de producción del polímero en vez del rendimiento del producto y el caudal del sistema de catalizador en vez de la cantidad de catalizador alimentado, y usando el tiempo medio de permanencia en el reactor continuo.

Ejemplo 1. Uso de 3-metil-but-1-eno en una polimerización de un único escalón.

Materias primas

45 El sistema de catalizador ((n-Bu-Cp)₂ HfCl₂ y MAO soportado sobre sílice calcinada) se preparó esencialmente de acuerdo con el Ejemplo 1 del documento WO 98/02246, excepto que se usó Hf como metal de transición en lugar de Zr y se usó la de 600 °C como la temperatura de calcinación (deshidratación).

Etileno: Calidad para polimerización

Hidrógeno: Calidad 6.0

50 1-hexeno: Procedente de Sasol. Separado por arrastre de materiales volátiles y secado con un tamiz molecular de 13 X.

1-octeno: Calidad para polimerización (99,5 %). Burbujeado con N₂ y secado con un tamiz molecular de 13 X.

3-metil-1-buteno: Producido por Evonik Oxeno. Pureza > 99,7 %. Secado con un tamiz molecular de 13 X y separado por arrastre de materiales volátiles.

Isobutano: Calidad para polimerización.

Método de polimerización en suspensión

La polimerización se llevó a cabo en un reactor con una capacidad de 8 litros equipado con un agitador y un sistema de control de la temperatura. Se usó el mismo sistema de alimentación de comonomero para todos los ensayos. El procedimiento constaba de las siguientes etapas:

- 5 1. El sistema de catalizador se alimentó dentro del reactor.
2. Se añadieron al reactor 3,8 litros de isobutano y se comenzó la agitación (a 300 rpm).
3. El reactor se calentó a una temperatura de polimerización de 85 °C.
4. El etileno, el comonomero y el hidrógeno se añadieron dentro del reactor. La presión se mantuvo a
10 la presión requerida mediante el suministro de etileno a través de una válvula de control de la presión. El hidrógeno se había mezclado previamente con el etileno en el cilindro de suministro de etileno. Se añadió también un comonomero continuamente dentro del reactor, en cantidad proporcional al caudal de etileno.
5. Se vigiló el consumo de monómero. Cuando se habían producido 1.500 - 2.000 g del polímero se detuvo la polimerización evacuando el reactor de materiales volátiles y reduciendo la temperatura.
6. El polímero se secó adicionalmente en un horno en vacío.

- 15 Unos detalles adicionales acerca del procedimiento de polimerización y detalles de los resultantes interpolímeros se proporcionan en la Tabla 1 y en las Figuras 1 y 2.

Tabla 1

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
POLIMERIZACIÓN										
Alimentación de catalizador	1,89	1,65	1,56	1,64	1,66	2,14	2,18	2,36	2,38	2,34
Presión total	22,7	22,7	22,7	19,7	19,7	22,7	19,7	19,7	19,7	19,7
Hidrógeno en la alimentación de etileno	640	640	620	620	620	620	620	620	620	620
Tipo de comonomero	MIB	MIB	MIB	MIB	MIB	1-hexeno	1-hexeno	1-hexeno	1-hexeno	1-octeno
Comonomero al comienzo	50	104	166	25	100	31	50	50	50	60
Adición continua de comonomero a la alimentación	6	13	24	28	25	5	7	8	10	11
g/100 g de etileno										
Tiempo de la tanda	43	45	40	47	44	51	69	79	68	76
Rendimiento	1.920	1.970	1.670	1.760	1.790	1.810	1.600	1.800	1.680	1.800
Coefficiente de actividad	197	221	223	326	350	138	152	138	148	145
ANÁLISIS DEL POLÍMERO										
MFR ₂	1,5	1,6	1,6	1,5	1,2	1,7	1,1	1,9	1,5	1,6
Mw	105.000	95.000	95.000	105.000	105.000	95.000	105.000	95.000	95.000	95.000
Mn	45.000	43.000	41.000	47.000	50.000	43.000	46.000	41.000	44.000	42.000
Mw/Mn	2,3	2,3	2,4	2,2	2,1	2,3	2,3	2,3	2,2	2,3
Temperatura de fusión (DSC)	126,3	122,5	121,2	117,4	118,2	122,6	117,5	119,6	116,8	119,6
Contenido de comonomero (FT-IR)	1,4	2,3	3,4	6,0	5,5	3,1	5,0	5,4	6,3	6,6
Densidad del PE	937	931,8	928,4	918,5	919	931	922	922	919	920,8

*MIB : 3-metil-1-buteno

5 Los resultados presentados en la Tabla 1 muestran que para la producción de interpolímeros de etileno comparables, el uso del 3-metil-1-buteno, en unión con un sistema de catalizador soportado que comprende un catalizador de un único sitio, permite que se consiga una actividad catalítica mucho más alta que cuando se usa 1-hexeno o 1-octeno como comonómero. Esto se puede ver, por ejemplo, comparando los resultados obtenidos en las tandas 2 y 6 (comparativa)

	Tanda 2	Tanda 6
Comonómero	2-metil-but-1-eno	1-hexeno
Coefficiente de actividad del catalizador	221	152
MFR ₂	1,6	1,7
Mw	95.000	95.000
Mn	43.000	43.000
Mw/Mn	2,3	2,3
DSC, temperatura de fusión	122,5	122,6
Contenido de comonómero (FTIR)	2,3	2,3
Densidad del PE	931,8	931

Algunos de los resultados dados en la Tabla 1 se presentan también en las Figuras 1 y 2.

10 La Figura 1, un gráfico del coeficiente de actividad en función de la densidad del polietileno, muestra que con el fin de producir un polietileno con una densidad de 930 kg/m³, la polimerización usando un sistema de catalizador en partículas que comprende un catalizador de un único sitio y 3-metil-1-buteno como comonómero es aproximadamente 1,5 veces más eficiente en comparación con el uso de 1-hexeno o 1-octeno como comonómero. Mientras que, con una densidad de 920 kg/m³, el 3-metil-1-buteno como comonómero es aproximadamente 2 veces más eficiente en comparación con el uso de 1-hexeno o 1-octeno como comonómero.

15 Además la Figura 2, un gráfico del contenido de comonómero en función de la densidad del polietileno, muestra de modo sorprendente que con el fin de producir un polietileno con una densidad dada, se necesita incorporar en él aproximadamente 20 % menos cantidad de 3-metil-1-buteno que de 1-hexeno o 1-octeno. Esto significa que el hecho de producir una tonelada de un polímero por medio de un sistema de catalizador como aquí se describe, cuando se usa 3-metil-1-buteno en comparación con el uso de 1-hexeno o 1-octeno, da como resultado usar más cantidad de etileno y menos cantidad de comonómero. Puesto que el costo por ton del comonómero es siempre mucho más alto que el del etileno, esto significa que hay un potencial de importantes ahorros de costos en monómero/comonómero por uso de 3-metil-1-buteno como comonómero.

25 Además, esto significa que el aumento en la actividad del sistema de catalizador observado en la Figura 1 se traduce directamente en una necesidad de menos cantidad del sistema de catalizador para la producción de una cantidad dada de interpolímero de polietileno que tiene propiedades particulares.

Ejemplo 2. Uso de 3-metil-but-1-eno en una polimerización escalonada

Materiales en bruto y métodos

Se usaron cuando fuese aplicable, los mismos materiales en bruto que en el Ejemplo 1, incluyendo el mismo catalizador.

30 La polimerización se llevó a cabo en un reactor con una capacidad de 8 litros equipado con un agitador y un sistema de control de la temperatura. Se usó el mismo sistema de alimentación de comonómero para todas las tandas. El proceso consistía en las siguientes etapas:

1. El sistema de catalizador se alimentó dentro del reactor.
2. Se añadieron 3,8 litros de isobutano al reactor y se comenzó la agitación (a 300 rpm).
- 35 3. El reactor se calentó a la deseada temperatura de polimerización de 85 °C.
4. El etileno, el comonómero y el hidrógeno se añadieron al reactor. La presión se mantuvo a la presión requerida mediante el suministro de etileno a través de una válvula de control de la presión. Previamente, el hidrógeno se había mezclado con el etileno en el cilindro de suministro de etileno. El comonómero se añadió también de manera continua dentro del reactor, en una cantidad proporcional al caudal de etileno.
- 40 5. Se vigiló el consumo del monómero. Cuando se habían producido aproximadamente 1.200 g del polímero el reactor fue evacuado, se redujo la agitación a 30 rpm, el polímero se secó con N₂ a 70 °C y se retiraron 40 g de una muestra de polímero.
6. La temperatura se ajustó a la deseada temperatura de polimerización. Se añadieron 400 ml de propano y se ajustó la agitación a 280 rpm.

7. Se añadieron el etileno, el comonomero y el hidrógeno al reactor. La presión se mantuvo en la presión requerida mediante el suministro de etileno a través de una válvula de control de la presión. Previamente, el hidrógeno se había mezclado con el etileno en el cilindro de suministro de etileno. El comonomero se añadió también de manera continua dentro del reactor, en una cantidad proporcional al caudal de etileno.

- 5 8. La polimerización se detuvo evacuando el reactor de materiales volátiles y reduciendo la temperatura.
9. El polímero se secó adicionalmente a 70 °C en el reactor con una corriente de N₂.

Unos detalles adicionales del procedimiento de polimerización y detalles de los resultantes interpolímeros se proporcionan en la Tabla 2.

Resultados

10 Tabla 2

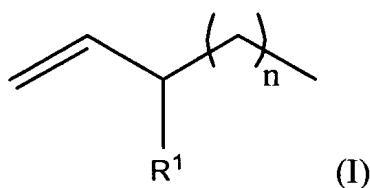
Tanda n°		1	2
ESCALÓN 1 DE POLIMERIZACIÓN - SUSPENSIÓN			
Alimentación del catalizador	g	2,91	1,93
Presión total	bar g	21	21
Temperatura del reactor	°C	85	85
Hidrógeno en la alimentación de etileno	molppm	3.550	3.550
Tipo de comonomero	-	1-hexeno	3-metil-1-buteno
Comonomero al comienzo	ml	30	50
Relación de alimentación de comonomero/etileno	g/g	0,09	0,27
Fracción en el escalón 1	% en peso	50	50
Rendimiento en el escalón 1	g	1.190	1.180
Tiempo de la tanda	min	47	31
Coeficiente de actividad	g de PE/(g de cat, h, bar)	245	368
MFR ₂	g/10 min	170	150
Densidad	g/dm ³	937	941
ESCALÓN 2 DE POLIMERIZACIÓN - FASE GASEOSA			
Presión total	bar g	21	21
Temperatura del reactor	°C	70	70
Hidrógeno en la alimentación de etileno	molppm	300	300
Tipo de comonomero	-	1-hexeno	3-metil-1-buteno
Comonomero al comienzo	ml	30	50
Relación de alimentación de comonomero/etileno	g/g	0,09	0,29
Fracción en el escalón 2	% en peso	50	50
Rendimiento en el escalón 2 solamente	g	1.150	1.140
Tiempo de la tanda	min	66	33
Coeficiente de actividad	g de PE/(g fr cat, h, bar)	169	334
POLÍMERO DE LA TANDA TOTAL- POLVOS			
Fracción producida en el escalón 2	% en peso	50	50
MFR ₂	g/10 min	2,1	1
Densidad	g/dm ³	924	920

15 Los resultados expuestos en la Tabla 2 muestran que cuando se comparan el 3-metil-1-buteno y el 1-hexeno en un procedimiento escalonado a base de un escalón de polimerización en suspensión y un escalón de polimerización en fase gaseosa para producir unos productos relativamente iguales, el 3-metil-1-buteno es superior en cuanto a la actividad en el escalón de polimerización en suspensión así como en el escalón de fase gaseosa. Por lo tanto, la polimerización en escalones múltiples se puede llevar a cabo ventajosamente usando un alqueno de C₄₋₁₀ sustituido en posición 3, incluyendo los casos en que una polimerización en fase de suspensión es seguida por una polimerización en fase gaseosa.

20 Son posibles numerosas modificaciones y variaciones en el presente invento a la luz de las enseñanzas anteriores. Ha de entenderse, por lo tanto, que dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas el invento se puede practicar de una manera distinta a como se ha descrito específicamente aquí.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de un interpolímero de alquenos, que comprende:
 5 polimerizar por lo menos un alqueno de C_{4-10} sustituido en posición 3 y por lo menos un alqueno de C_{2-8} en una polimerización en suspensión usando un sistema de catalizador en forma de partículas que comprende un catalizador de un único sitio.
2. El procedimiento como se reivindica en la reivindicación 1, en el que dicho alqueno de C_{2-8} es etileno o propileno.
3. El procedimiento como se reivindica en la reivindicación 1 ó 2, en el que dicho alqueno de C_{4-10} sustituido en posición 3 es un compuesto de fórmula (I)



- 10 en donde R^1 es un grupo alquilo de C_{1-6} sustituido o sin sustituir y n es un número entero comprendido entre 0 y 6.
4. El procedimiento como se reivindica en la reivindicación 3, en el que dicho alqueno de C_{4-10} sustituido en posición 3 es 3-metil-1-buteno.
5. El procedimiento como se reivindica en las reivindicaciones 1 hasta 4, en el que dicho sistema de catalizador comprende un metaloceno.
- 15 6. El procedimiento como se reivindica en las reivindicaciones 1 hasta 6, en el que dicho sistema de catalizador comprende un soporte.
7. El procedimiento como se reivindica en las reivindicaciones 1 hasta 6, que es continuo.
8. El procedimiento como se reivindica en las reivindicaciones 1 hasta 7, en el que la productividad basada en el peso en seco total del sistema de catalizador es por lo menos de 1 ton del polímero por kg del sistema de catalizador sólido.
- 20 9. El procedimiento como se reivindica en las reivindicaciones 1 hasta 8, en el que dicho interpolímero de alqueno comprende un comonómero de alqueno de C_{4-10} sustituido en posición 3 en una proporción de 0,01 - 40 % en peso basada en el peso total del interpolímero.
- 25 10. El procedimiento como se reivindica en las reivindicaciones 1 hasta 8, en el que dicho interpolímero de alqueno comprende un monómero de alqueno de C_{2-8} en una proporción de por lo menos 60 % en peso basada en el peso total del interpolímero.
11. El procedimiento como se reivindica en las reivindicaciones 1 hasta 10, en el que dicho interpolímero de alquenos tiene un peso molecular medio ponderado de 20.000 a 900.000 g/mol, como se mide de acuerdo con la norma ISO 16014-4:2003.
- 30 12. El procedimiento como se reivindica en las reivindicaciones 1 hasta 11, en el que dicho interpolímero de alquenos tiene un MFR_2 de 0,01 - 5.000 g/10 min como se mide de acuerdo con la norma ISO1133.
13. El procedimiento como se reivindica en las reivindicaciones 1 hasta 12, en el que dicho interpolímero de alquenos es unimodal.
- 35 14. El procedimiento como se reivindica en las reivindicaciones 1 hasta 13, en el que dicho por lo menos un alqueno de C_{4-10} sustituido en posición 3 y dicho por lo menos un alqueno de C_{2-8} son diferentes entre sí.
15. Un interpolímero de alquenos obtenido por el procedimiento como se reivindica en la reivindicación 1.
16. El interpolímero de alquenos como se reivindica en la reivindicación 15, que comprende: menos que 1.000 ppm en peso del sistema de catalizador en forma de partículas o de los residuos de éste.

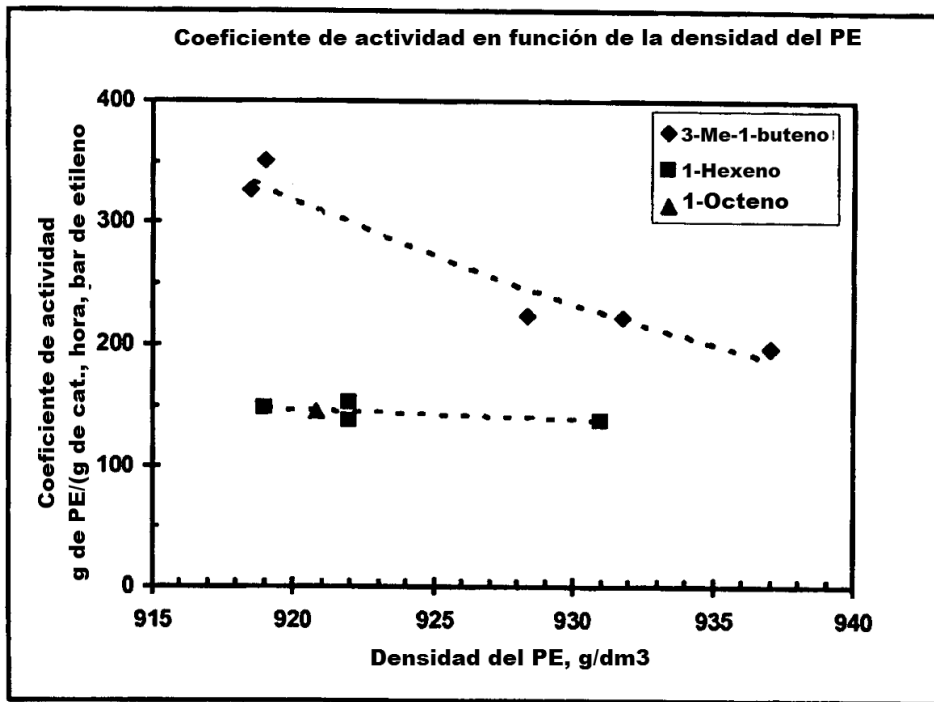


Figura 1

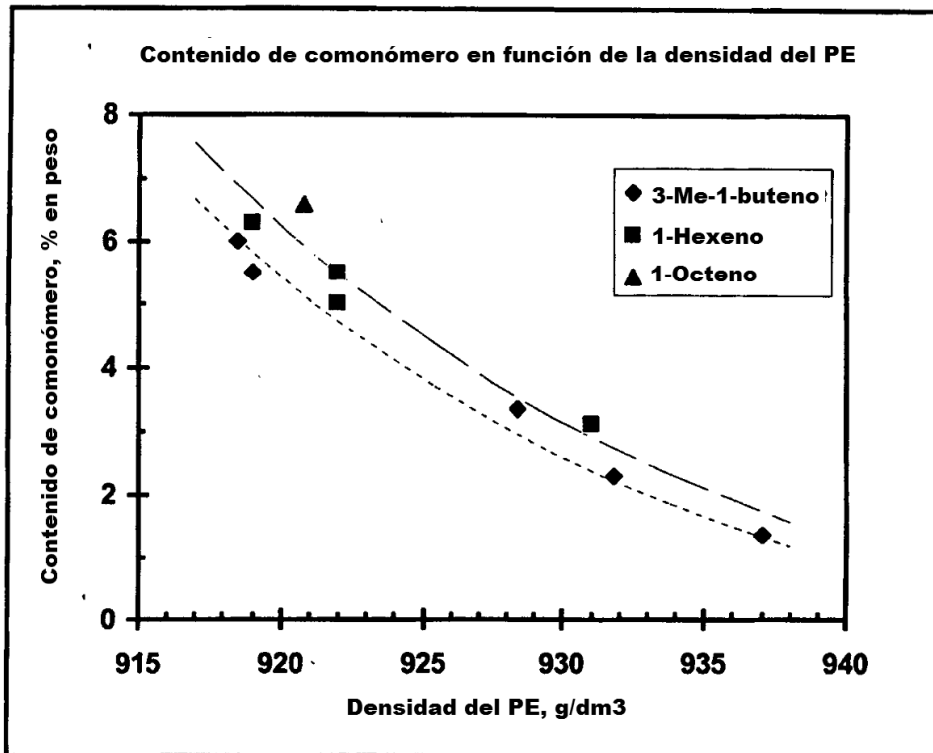


Figura 2