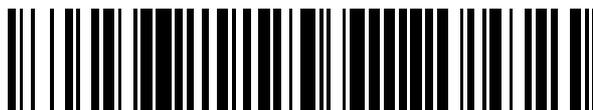


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 427 977**

51 Int. Cl.:

C08F 210/16 (2006.01)

C08F 2/34 (2006.01)

C08F 4/6592 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.01.2005 E 05701923 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.09.2013 EP 1706436**

54 Título: **Procedimiento de polimerización**

30 Prioridad:

22.01.2004 GB 0401348

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

05.11.2013

73 Titular/es:

**INEOS COMMERCIAL SERVICES UK LIMITED
(100.0%)
Hawkslease, Chapel Lane, Lyndhurst
Hampshire SO43 7FG, GB**

72 Inventor/es:

**JACOBSEN, GRANT BERENT;
LALANNE-MAGNE, CLAUDINE VIVIANE y
SERE PEYRIGAIN, PIERRE**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 427 977 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

Procedimiento de polimerización

La presente invención se refiere a un procedimiento de polimerización y en particular a un procedimiento de polimerización para la copolimerización de etileno y α -olefinas superiores realizado en fase gaseosa.

5 El procedimiento en fase gaseosa para la polimerización de olefinas se ha utilizado ampliamente, en particular para la copolimerización de etileno y α -olefinas. Sin embargo, la producción comercial de tales copolímeros utilizando catalizadores de Ziegler-Natta tradicionales se ha limitado a la copolimerización de etileno y α -olefinas que tienen longitudes de la cadena de carbonos de C6 (1-hexeno) o menos utilizadas, por ejemplo, para la preparación de polietileno lineal de baja densidad (LLDPE).

10 Las α -olefinas superiores tienen puntos de ebullición superiores y, cuando se utilizan en procedimientos de polimerización en fase gaseosa, se puede producir la condensación de las α -olefinas superiores a concentraciones utilizadas típicamente para la producción de LLDPE cuando se utilizan catalizadores de Ziegler-Natta. Esto puede dar como resultado problemas con el funcionamiento continuo y uniforme.

15 La utilización de α -olefinas superiores para la fabricación de LLDPE se ha limitado así a procedimientos de polimerización en fase de solución. Por lo tanto, sería ventajoso desarrollar un procedimiento en fase gaseosa para la producción de LLDPE que permitiera la utilización de α -olefinas superiores como comonómeros, posibilitando de ese modo que se prepararan resinas de LLDPE con un amplio intervalo de densidad.

20 US 5100979 describe un procedimiento para producir copolímeros de etileno/1-octeno en fase gaseosa en un reactor de lecho fluidizado en presencia de un catalizador de vanadio soportado, en el que las presiones parciales se controlan y la temperatura en el reactor se mantiene entre 5 y 20°C por encima del punto de rocío del 1-octeno.

US 5106926 describe un procedimiento similar para preparar copolímeros de etileno/1-octeno en un procedimiento en lecho fluidizado en fase gaseosa en presencia de catalizadores basados en titanio. De nuevo, las presiones parciales y las temperaturas del reactor se controlan, en este caso las últimas a entre 1 y 30°C por encima del punto de rocío del 1-octeno.

25 US 6521722 describe la copolimerización en fase gaseosa de etileno y 1-octeno en presencia de un sistema catalítico de Ziegler Natta y en la que la presión y la temperatura de la zona de reacción se fijan a fin de definir un punto de funcionamiento de 0,2 a 5,0 barios por debajo del punto de rocío de la mezcla de reacción por encima de la cual se produce la condensación.

30 WO 94/03509 describe la polimerización en fase gaseosa de etileno y α -olefinas superiores, especialmente 1-octeno, para producir polímeros con densidades en el intervalo de 0,850 a 0,940. La polimerización se controla con respecto a las presiones parciales de los reaccionantes y tiene lugar en presencia de sistemas catalíticos de metal de transición, en particular los que comprenden complejos de metaloceno.

35 Procedimientos en fase gaseosa ejemplificados en WO 94/03509 son los que funcionan en un reactor de lecho fluidizado convencional en presencia de un sistema catalítico que comprende un dicloruro de bis(ciclopentadienil)circonio soportado sobre sílice activado por metilaluminoxano (MAO).

40 Se ha encontrado ahora sorprendentemente que se pueden emplear satisfactoriamente α -olefinas superiores en un procedimiento en fase gaseosa con la condición de que la cantidad de comonómeros de α -olefina superior se mantenga por debajo de aquella a la que se produce condensación sustancial. Tal funcionamiento también depende de la temperatura de funcionamiento de la α -olefina superior y el procedimiento es particularmente ventajoso cuando se realiza en presencia de catalizadores capaces de incorporar altos niveles de comonómeros con existencias de comonómeros escasas. Catalizadores de este tipo adecuados son los metalocenos y otros catalizadores de sitio único que pueden conducir a la producción de resinas de LLDPE que tienen densidades comercialmente interesantes sin dar como resultado dificultades de funcionamiento del reactor.

45 La presente invención se dirige a procedimientos en fase gaseosa en lecho fluidizado que funcionan en "modo condensado".

El modo condensado se define como el procedimiento para introducir deliberadamente una corriente de reciclado que tiene una fase líquida y una gaseosa en el reactor de forma que el porcentaje en peso de líquido basado en el peso total de la corriente de reciclado sea mayor de aproximadamente 2,0 por ciento en peso.

El funcionamiento en modo condensado se describe a fondo en EP 89691, US 4543399, US 4588790, EP 696293,

US 5405922, EP 699213 y US 5541270.

5 Así, según la presente invención se proporciona un procedimiento para la copolimerización de etileno y una α -olefina que tiene de 7 a 10 átomos de carbono en un reactor de fase gaseosa de lecho fluidizado en presencia de un catalizador de polimerización de sitio único, caracterizado porque dicho procedimiento se hace funcionar en modo condensado y en donde la cantidad de dicha α -olefina se mantiene por debajo de aquella a la que se produce una condensación sustancial en el reactor.

El comonomero de α -olefina se mantiene por debajo de aquel en el que se produce una condensación sustancial en el reactor manteniendo la temperatura y las presiones parciales en la zona de reacción según esto.

10 El contenido de comonomero del copolímero se controla mediante la presión parcial de los diversos monómeros. La presión parcial del comonomero en la zona de reacción se mantiene hasta una cantidad que, a una temperatura de aproximadamente 10°C menos de la temperatura de la mezcla de monómeros en la zona de reacción, sería la presión de vapor saturado del comonomero para prevenir la condensación del comonomero en la zona de reacción.

α -Olefinas preferidas son 1-octeno, 1-deceno, norborneno y similares.

Una α -olefina particularmente preferida es 1-octeno.

15 El procedimiento de polimerización según la presente invención es adecuado para la copolimerización de etileno y una α -olefina que tiene de 7 a 10 átomos de carbono en un reactor de fase gaseosa de lecho fluidizado que funciona en modo condensado a una presión de entre 0,5 y 6 Mpa y una temperatura de entre 30°C y 130°C.

Condiciones preferidas para hacer funcionar el procedimiento de la presente invención son temperaturas en el intervalo de 70 a 90°C y presiones en el intervalo de 1 a 3 Mpa.

20 Presiones parciales adecuadas para los componentes de la fase gaseosa basados en C8 o C10 como comonomero son como sigue:

Etileno - entre 0,5 y 2 Mpa, preferiblemente entre 1 y 1,5 Mpa.

La relación de presiones parciales de 1-octeno/etileno está entre 0,0001 y 0,02 y preferiblemente entre 0,002 y 0,015.

25 La relación de presiones parciales de 1-deceno/etileno está entre 0,00005 y 0,005, preferiblemente entre 0,0001 y 0,0015.

Preferiblemente, el procedimiento de la presente invención es un procedimiento continuo.

30 Los catalizadores de polimerización de Ziegler Natta tradicionales están compuestos por muchos tipos de especies catalíticas, cada una con diferentes estados de oxidación del metal y diferentes ambientes de coordinación con ligandos. Haluros metálicos activados por cocatalizadores organometálicos tales como cloruros de titanio complejados con compuestos de trialkilaluminio son ejemplos típicos de tales sistemas catalíticos. Debido a que estos sistemas contienen más de una especie catalítica, poseen sitios de polimerización con diferentes actividades y capacidades variables para incorporar comonomero en la cadena del polímero.

35 Por el contrario, un catalizador de polimerización de sitio único es un sistema que tiene posiciones catalíticas que tienen una sola actividad y selectividad. Las cadenas de copolímero resultantes son uniformes no solo en la longitud de la cadena sino también en el contenido de comonomero medio e incluso la regularidad de la incorporación de comonomero a lo largo de la cadena.

40 El catalizador de polimerización de sitio único preferido adecuado para la utilización en el procedimiento de la presente invención es un compuesto de ligando voluminoso también denominado complejo de metaloceno que contiene al menos un grupo unido por enlace π , en particular ligandos ciclopentadienilo. Tales complejos de metaloceno son los basados en metales del Grupo IVA, por ejemplo titanio, circonio y hafnio.

Los complejos de metaloceno se pueden representar adecuadamente mediante la fórmula general:



45 donde L es un ligando ciclopentadienilo, M es un metal del Grupo IVA, Q es un grupo de salida y x y n dependen del estado de oxidación del metal.

Típicamente, el metal del Grupo IVA es titanio, circonio o hafnio, x es bien 1 o bien 2 y grupos de salida típicos incluyen halógeno o hidrocarbilo. Los ligandos ciclopentadienilo pueden estar sustituidos, por ejemplo, con grupos alquilo o alquenilo o pueden comprender un sistema de anillos condensados tales como indenilo o fluorenilo.

- 5 Ejemplos de complejos de metalloceno adecuados se divulgan en EP 129368 y EP 206794. Tales complejos pueden no estar puenteados, p. ej. dicloruro de bis(ciclopentadienil)circonio, dicloruro de bis(pentametil)ciclopentadienilo, o pueden estar puenteados, p. ej. dicloruro de etilen-bis(indenil)circonio o dicloruro de dimetilsilil(indenil)circonio.

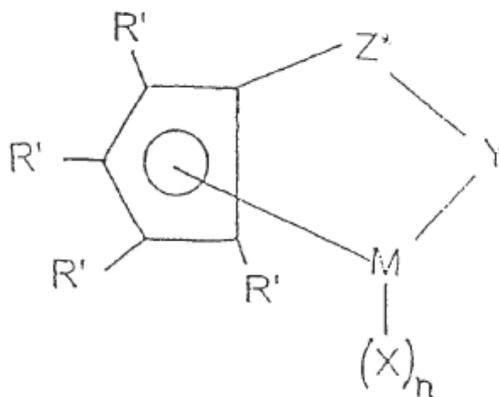
Otros complejos de bis(ciclopentadienil)metalloceno son los complejos de bis(ciclopentadienil)dieno descritos en WO 96/04290. Ejemplos de tales complejos son bis(ciclopentadienil)circonio-(2,3-dimetil-1,3-butadieno) y etilen-bis(indenil)circonio-1,4-difenilbutadieno.

- 10 Ejemplos de complejos de monociclopentadienilo o monociclopentadienilo sustituido adecuados para la utilización en la presente invención se describen en EP 416815, EP 418044, EP 420436 y EP 551277. Complejos adecuados se pueden representar mediante la fórmula general:



- 15 en la que Cp es un solo grupo ciclopentadienilo o ciclopentadienilo sustituido opcionalmente unido covalentemente a M a través de un sustituyente, M es un metal del Grupo VIA unido en un modo de enlace η^5 al grupo ciclopentadienilo o ciclopentadienilo sustituido, cada presencia de X es hidruro o un resto seleccionado del grupo que consiste en halo, alquilo, arilo, ariloxi, alcoxi, alcoxialquilo, amidoalquilo, siloxialquilo, etc. que tiene hasta 20 átomos diferentes de hidrógeno y ligandos de base de Lewis neutros que tienen hasta 20 átomos diferentes de hidrógeno u opcionalmente un X junto con Cp forma un metalociclo con M y n depende de la valencia del metal.

- 20 Complejos de monociclopentadienilo particularmente preferidos tienen la fórmula:



en la que:-

- 25 cada presencia de R' se selecciona independientemente de hidrógeno, hidrocarbilo, sililo, germilo, halo, ciano y combinaciones de los mismos, teniendo dicho R' hasta 20 átomos diferentes de hidrógeno y, opcionalmente, dos grupos R' (donde R' no es hidrógeno, halo o ciano) forman juntos un derivado divalente de los mismos conectado a posiciones adyacentes del anillo de ciclopentadienilo para formar una estructura de anillos condensados;

X es hidruro o un resto seleccionado del grupo que consiste en halo, alquilo, arilo, ariloxi, alcoxi, alcoxialquilo, amidoalquilo, siloxialquilo, etc. que tiene hasta 20 átomos diferentes de hidrógeno y ligandos de base de Lewis neutros que tienen hasta 20 átomos diferentes de hidrógeno,

- 30 Y es -O-, -S-, -NR*, -PR*,

M es hafnio, titanio o circonio,

Z* es SiR*₂, CR*₂, SiR*₂SiR*₂, CR*₂CR*₂, CR*=CR*, CR*₂SiR*₂ o GeR*₂, en donde:

cada presencia de R* es independientemente hidrógeno, o un miembro seleccionado de hidrocarbilo, sililo, alquilo halogenado, arilo halogenado y combinaciones de los mismos, teniendo dicho

R* hasta 10 átomos diferentes de hidrógeno y, opcionalmente, dos grupos R* de Z* (cuando R* no es hidrógeno), o un grupo R* de Z* y un grupo R* de Y forman un sistema anular,

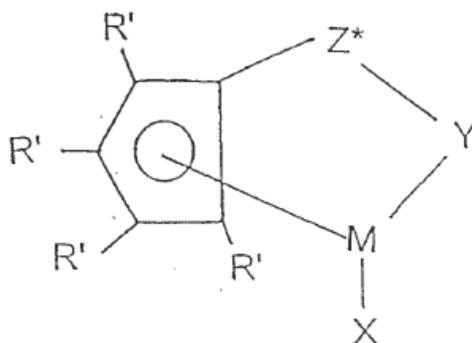
y n es 1 o 2 dependiendo de la valencia de M.

5 Ejemplos de complejos de monociclopentadienilo adecuados son dicloruro de (terc-butilamido)dimetil(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)silanotitanio y dicloruro de (2-metoxifenilamido)dimetil(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)silanotitanio.

Otros complejos de monociclopentadienilo adecuados son los que comprenden ligandos de fosfinimina descritos en WO 99/40125, WO 00/05237, WO 00/05238 y WO 00/32653. Un ejemplo típico de tal complejo es el dicloruro de ciclopentadieniltitanio[tri(terc-butil)fosfinimina].

10 Otro tipo de catalizador de sitio único adecuado para la utilización en la presente invención son complejos de monociclopentadienilo que comprenden restos heteroalilo tales como (ciclopentadienil)tris(dietilcarbamat) de circonio como los descritos en US 5527752 y WO 99/61486.

Complejos de metalloceno particularmente preferidos para la utilización en la presente invención se pueden representar mediante la fórmula general:



15 en la que:-

cada presencia de R' se selecciona independientemente de hidrógeno, hidrocarbilo, sililo, germilo, halo, ciano y combinaciones de los mismos, teniendo dicho R' hasta 20 átomos diferentes de hidrógeno y, opcionalmente, dos grupos R' (donde R' no es hidrógeno, halo o ciano) forman juntos un derivado divalente de los mismos conectado a posiciones adyacentes del anillo de ciclopentadienilo para formar una estructura de anillos condensados;

20 X es un grupo dieno unido por enlace η^4 neutro que tiene hasta 30 átomos diferentes de hidrógeno, que forma un complejo π con M;

Y es -O-, -S-, -NR*-, -PR*-,

M es titanio o circonio en el estado de oxidación formal + 2;

Z* es SiR*₂, CR*₂, SiR*₂SiR*₂, CR*₂CR*₂, CR*=CR*, CR*₂SiR*₂ o GeR*₂, en donde:

25 cada presencia de R* es independientemente hidrógeno, o un miembro seleccionado de hidrocarbilo, sililo, alquilo halogenado, arilo halogenado y combinaciones de los mismos, teniendo dicho

R* hasta 10 átomos diferentes de hidrógeno y, opcionalmente, dos grupos R* de Z* (cuando R* no es hidrógeno), o un grupo R* de Z* y un grupo R* de Y forman un sistema anular.

30 Ejemplos de grupos X adecuados incluyen s-trans- η^4 -1,4-difenil-1,3-butadieno, s-trans- η^4 -3-metil-1,3-pentadieno; s-trans- η^4 -2,4-hexadieno; s-trans- η^4 -1,3-pentadieno; s-trans- η^4 -1,4-ditolil-1,3-butadieno; s-trans- η^4 -1,4-bis(trimetilsilil)-1,3-butadieno; s-cis- η^4 -3-metil-1,3-pentadieno; s-cis- η^4 -1,4-dibencil-1,3-butadieno; s-cis- η^4 -1,3-pentadieno; s-cis- η^4 -1,4-bis(trimetilsilil)-1,3-butadieno, formando dicho grupo dieno s-cis un complejo π como el definido en la presente memoria con el metal.

35 Lo más preferiblemente, R' es hidrógeno, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, bencilo o fenilo o 2 grupos R' (excepto hidrógeno) están conectados entre sí, siendo de ese modo todo el grupo C₅R'₄, por ejemplo, un grupo

indenilo, tetrahidroindenilo, fluorenilo, tetrahidrofluorenilo u octahidrofluorenilo.

Grupos Y muy preferidos son grupos que contienen nitrógeno o fósforo que contienen un grupo correspondiente a la fórmula $-N(R'')$ o $-P(R'')$ en la que R'' es hidrocarbilo C_{1-10} .

Los complejos más preferidos son complejos de amidosilano o amidoalcanodiilo.

- 5 Los complejos más preferidos son aquellos en los que M es titanio.

Complejos específicos adecuados para la utilización en la presente invención son los divulgados en WO 95/00526 y se incorporan en la presente memoria mediante referencia.

Un complejo particularmente preferido es (t-butilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)dimetilsilanotitanio- η^4 -1,3-pentadieno.

- 10 Cocatalizadores adecuados para la utilización con la polimerización con metales de transición de la presente invención son los típicamente utilizados con los catalizadores de polimerización mencionados anteriormente.

Estos incluyen aluminoxanos tales como metilaluminoxano (MAO), boranos tales como tris(pentafluorofenil)borano y boratos.

- 15 Los aluminoxanos son muy conocidos en la técnica y preferiblemente comprenden alquilaluminoxanos oligómeros lineales y/o cíclicos. Los aluminoxanos se pueden preparar de un número de modos y preferiblemente se preparan poniendo en contacto agua y un compuesto de trialquilaluminio, por ejemplo trimetilaluminio, en un medio orgánico adecuado tal como benceno o un hidrocarburo alifático.

Un aluminoxano preferido es el metilaluminoxano (MAO).

- 20 Otros cocatalizadores adecuados son compuestos de organoboro, en particular compuestos de triarilboro. Un compuesto de triarilboro particularmente preferido es el tris(pentafluorofenil)borano.

Otros compuestos adecuados como cocatalizadores son compuestos que comprenden un catión y un anión. El catión es típicamente un ácido de Bronsted capaz de donar un protón y el anión es típicamente una especie voluminosa no coordinativa compatible capaz de estabilizar el catión.

Tales cocatalizadores se pueden representar mediante la fórmula:



en la que

L^* es una base de Lewis neutra

$(L^*-H)^+_d$ es un ácido de Bronsted

A^{d-} es un anión compatible no coordinativo que tiene una carga de d-, y

- 30 d es un número entero de 1 a 3.

El catión del compuesto iónico se puede seleccionar del grupo que consiste en cationes ácidos, cationes carbonio, cationes sililio, cationes oxonio, cationes organometálicos y agentes oxidantes catiónicos.

- 35 Adecuadamente, los cationes preferidos incluyen cationes amonio sustituidos con trihidrocarbilo, p. ej. trietilamonio, tripropilamonio, tri(n-butil)amonio y similares. También son adecuados cationes N,N-dialquilanilinio tales como cationes N,N-dimetilanilinio.

Los compuestos iónicos preferidos utilizados como cocatalizadores son aquellos en los que el catión del compuesto iónico comprende una sal de amonio sustituido con hidrocarbilo y el anión comprende un borato sustituido con arilo.

Boratos típicos adecuados como compuestos iónicos incluyen:

- tetrafenilborato de trietilamonio
- tetrafenilborato de trietilamonio,
- tetrafenilborato de tripropilamonio,
- tetrafenilborato de tri(n-butil)amonio,
- 5 tetrafenilborato de tri(n-butil)amonio,
- tetrafenilborato de N,N-dimetilanilinio,
- tetrafenilborato de N,N-dietilanilinio,
- tetraquis(pentafluorofenil)borato de trimetilamonio,
- tetraquis(pentafluorofenil)borato de trietilamonio,
- 10 tetraquis(pentafluorofenil)borato de tripropilamonio,
- tetraquis(pentafluorofenil)borato de tri (n-butil)amonio,
- tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio,
- tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dietilanilinio.
- 15 Un tipo preferido de cocatalizador adecuado para la utilización con los complejos de metalloceno de la presente invención comprende compuestos iónicos que comprenden un catión y un anión en donde el anión tiene al menos un sustituyente que comprende un resto que tiene un hidrógeno activo.
- Cocatalizadores adecuados de este tipo se describen en WO 98/27119, cuyas porciones relevantes se incorporan en la presente memoria mediante referencia.
- Ejemplos de este tipo de anión incluyen:
- 20 trifenil(hidroxifenil)borato
- tri(p-tolil)(hidroxifenil)borato
- tris(pentafluorofenil)(hidroxifenil)borato
- tris(pentafluorofenil)(4-hidroxifenil)borato
- 25 Ejemplos de cationes adecuados para este tipo de cocatalizador incluyen trietilamonio, triisopropilamonio, dietilmetilamonio, dibutiletilamonio y similares.
- Particularmente adecuados son aquellos cationes que tienen cadenas alquílicas más largas tales como dihexildecilmetilamonio, dioctadecilmetilamonio, ditetradecilmetilamonio, bis(alquil de sebo hidrogenado)metilamonio y similares.
- 30 Cocatalizadores preferidos particulares de este tipo son tris(pentafluorofenil)-4-(hidroxifenil)boratos de alquilamonio. Un cocatalizador particularmente preferido es el tris(pentafluorofenil)(4-hidroxifenil)borato de bis(alquil de sebo hidrogenado)metilamonio.
- Con respecto a este tipo de cocatalizador, un compuesto preferido es el producto de reacción de un tris(pentafluorofenil)-4-(hidroxifenil)borato de trialquilamonio y un compuesto organometálico, por ejemplo trietilaluminio o un aluminóxano tal como tetraisobutilaluminóxano.
- 35 El catalizador de polimerización de sitio único puede estar adecuadamente soportado.
- Materiales de soporte adecuados incluyen óxidos metálicos inorgánicos o alternativamente se pueden utilizar soportes poliméricos, por ejemplo polietileno, polipropileno, arcillas, zeolitas, etc.

El material de soporte más preferido para la utilización con los catalizadores soportados según el método de la presente invención es la sílice. Sílices adecuadas incluyen sílices Ineos ES70 y Grace Davison 948.

5 El material de soporte se puede someter a un tratamiento térmico y/o un tratamiento químico para reducir el contenido de agua o el contenido de hidroxilo del material de soporte. Típicamente, los agentes de deshidratación químicos son hidruros metálicos reactivos, alquilos de aluminio y haluros. Antes de su utilización el material de soporte se puede someter a un tratamiento a de 100°C a 1.000°C y preferiblemente a de 200 a 850°C en una atmósfera inerte bajo presión reducida.

Los soportes porosos preferiblemente se pretratan con un compuesto organometálico, preferiblemente un compuesto de organoaluminio y lo más preferiblemente un compuesto de trialquilaluminio en un disolvente diluido.

10 El material de soporte se pretrata con el compuesto organometálico a una temperatura de -20°C a 150°C y preferiblemente a de 20°C a 100°C.

Compuestos de organoaluminio preferidos son compuestos de trialquilaluminio que contienen de 1 a 20 átomos de carbono en cada grupo alquilo. Compuestos de trialquilaluminio preferidos son trimetilaluminio, trietilaluminio, triisopropilaluminio y triisobutilaluminio.

15 Sistemas catalíticos adecuados para la utilización en el procedimiento de la presente invención son los descritos en WO 04/018530, WO 04/018531, WO 04/020487, WO 04/055062 y WO 04/055063.

Procedimientos en fase gaseosa para la copolimerización de etileno y α -olefinas son muy conocidos en la técnica. Procedimientos en fase gaseosa particularmente preferidos son los que funcionan en un lecho fluidizado.

20 En una polimerización de olefinas en lecho fluidizado, la polimerización se efectúa en un reactor de lecho fluidizado en el que un lecho de partículas de polímero se mantiene en estado fluidizado por medio de una corriente de gas ascendente que comprende un monómero de reacción gaseoso. Se utiliza una rejilla de fluidización para distribuir el gas fluidizante en el lecho y para actuar como un soporte para el lecho cuando se corta el suministro de gas. El producto polimérico generalmente se extrae del reactor a través de un conducto de descarga dispuesto en la porción inferior del reactor cerca de la rejilla de fluidización. El lecho fluidizado comprende un lecho de partículas de polímero crecientes, partículas de producto polimérico y partículas de catalizador. La mezcla de reacción se mantiene en una condición fluidizada mediante el flujo ascendente continuo desde la base del reactor de un gas fluidizante que comprende gas reciclado desde la parte superior del reactor junto con alimentación de relleno.

25

La polimerización de olefinas es una reacción exotérmica y por lo tanto es necesario proporcionar medios para enfriar el lecho para eliminar el calor de polimerización. En la polimerización en lecho fluidizado de olefinas, un método para eliminar el calor es mediante la utilización del funcionamiento en "modo condensado". Este procedimiento comprende enfriar parte o la totalidad de los fluidos sin reaccionar para formar una mezcla bifásica de gas y líquido arrastrado por debajo del punto de rocío y reintroducir dicha mezcla bifásica en el reactor.

30

Los procedimientos en fase gaseosa que funcionan en "modo condensado" se describen a fondo en los documentos EP 89691, US 4543399, US 4588790, EP 696293, US 5405922, EP 699213 y US 5541270 mencionados anteriormente.

35

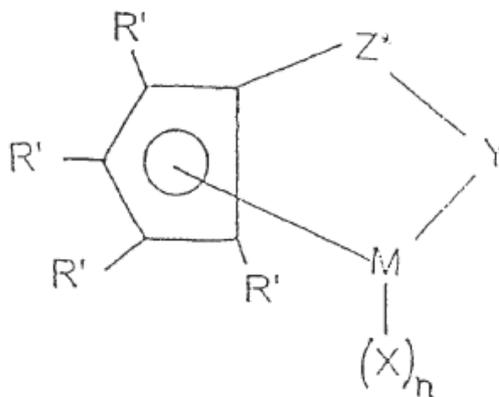
Condiciones de funcionamiento típicas para tales procedimientos en fase gaseosa en lecho fluidizado que funcionan en "modo condensado" son temperaturas en el intervalo de 30°C a 130°C y lo más preferiblemente en el intervalo de 70°C a 90°C con presiones en el intervalo de 0,5 a 6 Mpa, y lo más preferiblemente en el intervalo de 1 y 3 Mpa.

40 Mediante la utilización de las condiciones de procedimiento de la presente invención, se pueden emplear satisfactoriamente α -olefinas superiores en un procedimiento en fase gaseosa con la condición de que la cantidad de comonómero de α -olefina superior se mantenga por debajo de aquella a la que se produce una condensación sustancial. Tal funcionamiento también depende de la temperatura de funcionamiento y el punto de ebullición de la α -olefina superior y el procedimiento es particularmente ventajoso cuando se realiza en presencia de catalizadores capaces de incorporar niveles altos de comonómeros con existencias de comonómeros escasas.

45

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento para la copolimerización de etileno y una α -olefina que tiene de 7 a 10 átomos de carbono en un reactor de fase gaseosa de lecho fluidizado en presencia de un catalizador de polimerización de sitio único, caracterizado porque dicho procedimiento se hace funcionar en modo condensado y en donde la presión parcial de dicha α -olefina en la zona de reacción se mantiene hasta una cantidad que, a una temperatura de aproximadamente 10°C menos que la temperatura de la mezcla de monómeros en la zona de reacción, sería la presión de vapor saturado de dicha α -olefina para evitar de ese modo la condensación de dicha α -olefina en la zona de reacción.
- 10 2. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que la presión parcial de etileno en el reactor está en el intervalo de 0,5 a 2 Mpa.
3. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la α -olefina es 1-octeno.
4. Un procedimiento según la reivindicación 3, en el que la relación de la presión parcial de 1-octeno/etileno está en el intervalo de 0,0001 a 0,02.
5. Un procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, en el que la α -olefina es 1-deceno.
- 15 6. Un procedimiento según la reivindicación 5, en el que la relación de la presión parcial de 1-deceno/etileno está en el intervalo de 0,00005 a 0,005.
7. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el procedimiento es continuo.
8. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el catalizador de polimerización de sitio único es un complejo de metalloceno.
- 20 9. Un procedimiento según la reivindicación 8, en el que el complejo de metalloceno tiene la fórmula general



en la que:-

- 25 cada presencia de R' se selecciona independientemente de hidrógeno, hidrocarbilo, sililo, germilo, halo, ciano y combinaciones de los mismos, teniendo dicho R' hasta 20 átomos diferentes de hidrógeno y, opcionalmente, dos grupos R' (donde R' no es hidrógeno, halo o ciano) forman juntos un derivado divalente de los mismos conectado a posiciones adyacentes del anillo de ciclopentadienilo para formar una estructura de anillos condensados;

X es hidruro o un resto seleccionado del grupo que consiste en halo, alquilo, arilo, ariloxi, alcoxi, alcoxialquilo, amidoalquilo, siloxialquilo, etc. que tiene hasta 20 átomos diferentes de hidrógeno y ligandos de base de Lewis neutros que tienen hasta 20 átomos diferentes de hidrógeno,

- 30 Y es -O-, -S-, -NR*-, -PR*-,

M es hafnio, titanio o circonio,

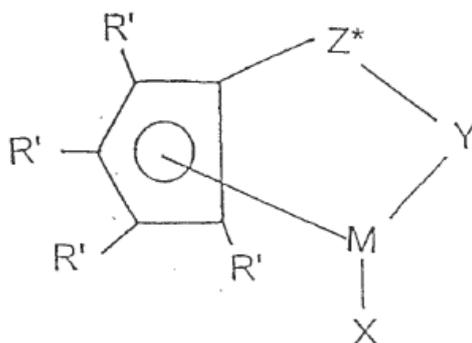
Z* es SiR*₂, CR*₂, SiR*₂SiR*₂, CR*₂CR*₂, CR*=CR*, CR*₂SiR*₂ o GeR*₂, en donde:

cada presencia de R* es independientemente hidrógeno, o un miembro seleccionado de hidrocarbilo, sililo, alquilo halogenado, arilo halogenado y combinaciones de los mismos, teniendo dicho

R* hasta 10 átomos diferentes de hidrógeno y, opcionalmente, dos grupos R* de Z* (cuando R* no es hidrógeno), o un grupo R* de Z* y un grupo R* de Y forman un sistema anular,

5 y n es 1 o 2 dependiendo de la valencia de M.

10. Un procedimiento según la reivindicación 8, en el que el complejo de metalloceno tiene la fórmula general



en la que:-

10 cada presencia de R' se selecciona independientemente de hidrógeno, hidrocarbilo, sililo, germilo, halo, ciano y combinaciones de los mismos, teniendo dicho R' hasta 20 átomos diferentes de hidrógeno y, opcionalmente, dos grupos R' (donde R' no es hidrógeno, halo o ciano) forman juntos un derivado divalente de los mismos conectado a posiciones adyacentes del anillo de ciclopentadienilo para formar una estructura de anillos condensados;

15 X es un grupo dieno unido por enlace η^4 neutro que tiene hasta 30 átomos diferentes de hidrógeno, que forma un complejo π con M;

Y es -O-, -S-, -NR*-, -PR*-;

M es titanio o circonio en el estado de oxidación formal + 2;

Z* es SiR^*_2 , CR^*_2 , $\text{SiR}^*_2\text{SiR}^*_2$, $\text{CR}^*_2\text{CR}^*_2$, $\text{CR}^*=\text{CR}^*$, $\text{CR}^*_2\text{SiR}^*_2$ o GeR^*_2 , en donde:

20 cada presencia de R* es independientemente hidrógeno, o un miembro seleccionado de hidrocarbilo, sililo, alquilo halogenado, arilo halogenado y combinaciones de los mismos, teniendo dicho

R* hasta 10 átomos diferentes de hidrógeno y, opcionalmente, dos grupos R* de Z* (cuando R* no es hidrógeno), o un grupo R* de Z* y un grupo R* de Y forman un sistema anular.

11. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9 o 10, en el que el metal M es titanio.