

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 442 443**

51 Int. Cl.:

C08F 2/00 (2006.01)

C08F 10/00 (2006.01)

C08F 4/64 (2006.01)

C08F 4/6592 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.12.2005 E 05257477 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.10.2013 EP 1669373**

54 Título: **Ajuste de las características de polímero por control de procedimiento**

30 Prioridad:

07.12.2004 US 6075
20.06.2005 US 156896

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.02.2014

73 Titular/es:

NOVA CHEMICALS (INTERNATIONAL) S.A.
(100.0%)
Avenue de la Gare 14
1700 Fribourg, CH

72 Inventor/es:

PHUNG MINH HOANG, PETER;
BAAR, CLIFF ROBERT;
KER, VICTORIA;
ZORICAK, PETER y
MESQUITA, PAUL

74 Agente/Representante:

ZEA CHECA, Bernabé

ES 2 442 443 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

Ajuste de las características de polímero por control de procedimiento

- 5 **[0001]** La presente invención se refiere a un procedimiento en fase gaseosa o en suspensión ("slurry polymerization") para controlar la relación del componente de mayor peso molecular con respecto al componente de menor peso molecular o la incorporación o disposición de comonómeros (por ejemplo, normal o inversa) en una resina bimodal producida en presencia de un catalizador mixto.
- 10 **[0002]** Los catalizadores de un único sitio originales de mediados de los años 80, tales como un catalizador de metaloceno, produjeron resina que tenía una estrecha polidispersidad (Mw/Mn) normalmente en el intervalo de aproximadamente 2,5 a 3,5. Al principio se reconoció que tanto la mezcla de tales resinas como el uso de catalizador de metaloceno diferente, en el mismo reactor, podría producir resinas bimodales, teniendo cada componente una estrecha polidispersidad y teniendo la mezcla una polidispersidad más ancha. Se pensó que tales
- 15 resinas proporcionarían un buen equilibrio de procesabilidad y propiedades físicas tales como tenacidad de la resina. Hay un número creciente de patentes y solicitudes en este campo.
- [0003]** La patente de Estados Unidos 4.530.914 concedida el 23 de julio de 1985 a Ewen y col., cedida a EXXON Research & Engineering Co., enseña el uso en el mismo reactor de dos catalizadores de metaloceno, teniendo cada
- 20 uno diferentes constantes de propagación y de terminación para polimerizaciones de etileno. La combinación de catalizador enseñada en la patente no es la misma que la contemplada por la presente invención.
- [0004]** La solicitud de patente de Estados Unidos US 2004/0030070 en nombre de Loveday y col., publicada el 12 de febrero de 2004, desvela composiciones de catalizador, que incluyen al menos dos compuestos metálicos, y su
- 25 uso en procedimientos de polimerización. Al menos uno de los compuestos metálicos es un compuesto que contiene metal del grupo 15 y el otro compuesto metálico es preferentemente un catalizador tipo metaloceno de ligando voluminoso. El índice de fusión (y otras propiedades) del polímero producido puede cambiarse manipulando la concentración de hidrógeno en el sistema de polimerización cambiando, entre otras cosas, la temperatura de reacción, la presión parcial de hidrógeno o las presiones parciales de los monómeros.
- 30 **[0005]** La solicitud de patente PCT WO 03/044061 en nombre de Schurzky y col., publicada el 30 de mayo de 2003, desvela métodos de monitorización y control de reacciones de polimerización que son útiles en reacciones de polimerización usando al menos dos catalizadores diferentes en un único reactor. El documento desvela que el primer y segundo catalizadores pueden tener diferentes respuestas a un parámetro del reactor que puede ajustarse,
- 35 tal como diferentes respuestas a cambios en la concentración de monómeros, concentración de comonómeros, concentración de hidrógeno o concentración de agua.
- [0006]** La solicitud de patente de Estados Unidos US 2002/103310 en nombre de Szul y col., publicada el 1 de agosto de 2002, desvela un procedimiento para polimerizar olefina(s) que comprende combinar una disolución,
- 40 suspensión o sólido que comprende uno o más compuestos de catalizador de metaloceno de ligando voluminoso, un soporte opcional y uno o más activadores con una disolución que comprende uno o más compuestos de catalizador de fenóxido, y después introducir una o más olefinas y la combinación en un reactor de polimerización.
- [0007]** La solicitud de patente de Estados Unidos US 2001/034423 en nombre de Oskam y col., publicada el 25 de
- 45 octubre de 2001, desvela un procedimiento de polimerización que comprende combinar en fase gaseosa o en suspensión una olefina con una composición secada por pulverización que comprende un activador, una carga particulada y un compuesto de catalizador metálico que comprende un compuesto metálico del grupo 15 y/o un catalizador de fenóxido. Opcionalmente, el catalizador metálico también puede contener uno o más compuestos tipo metaloceno de ligando voluminoso.
- 50 **[0008]** La solicitud de patente europea EP 0989141 en nombre de Debras y col., publicada el 29 de marzo de 2000, desvela un procedimiento para la preparación de resinas de polietileno que tienen una distribución de peso molecular multimodal que comprende:
- 55 (i) poner en contacto monómero de etileno y un comonómero que comprende una alfa-olefina que tiene de 3 a 10 átomos de carbono con un primer sistema de catalizador en un primer reactor bajo primeras condiciones de polimerización para producir un producto que comprende un primer polietileno que tiene un primer peso molecular y una primera densidad y comprendiendo el primer sistema de catalizador (a) un catalizador de metaloceno seleccionado de uno de los componentes A o B, componente A que comprende
- 60 un compuesto de bis-tetrahidroindenilo de fórmula general $(\text{IndH}_4)_2\text{R}^n\text{MQ}_2$ en la que cada Ind es igual o diferente y es indenilo o indenilo sustituido, R^n es un puente que comprende un radical alquileno $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, un dialquil germanio o silicio o siloxano, o un radical alquilsiloxano o amina, puente que está sustituido o sin sustituir, M es un metal de transición del grupo IVB o vanadio y cada Q es hidrocarbilo que tiene 1 a 20 átomos de carbono o halógeno y comprendiendo el componente B un catalizador de metaloceno de fórmula

general $R''(Cp'R_m)(Cp'R_n)MQ_2$ en la que Cp es un resto ciclopentadienilo. Cp' es un anillo de fluorenilo sustituido o sin sustituir; cada R es independientemente hidrógeno o hidrocarbilo que tiene 1 a 20 átomos de carbono en la que $0 \leq m \leq 4$; cada R' es independientemente hidrocarbilo que tiene 1 a 20 átomos de carbono en la que $0 \leq n \leq 8$; R'', M y Q son cada uno como se han definido anteriormente, teniendo el componente de metaloceno B un ángulo centroide-M-centroide en el intervalo 105° a 125° ; y (b) un cocatalizador que activa el componente de catalizador;

(ii) proporcionar un segundo polietileno que tiene un segundo peso molecular inferior y mayor densidad que el primer peso molecular; y

(iii) mezclar juntos el primer y segundo polietilenos para formar una resina de polietileno que tiene una distribución de peso molecular multimodal.

[0009] La solicitud de patente PCT WO 2005/040227 en nombre de Sandell y col., publicada el 8 de mayo de 2005, desvela métodos de monitorización y control de las reacciones de polimerización que incluyen reacciones que producen productos de polímero multimodales usando múltiples catalizadores en un único reactor. El documento desvela el uso de primer y segundo catalizadores que pueden tener diferentes respuestas a un parámetro del reactor que puede ajustarse. El sistema de catalizador puede ser un sistema de catalizador bimetálico soportado que comprende al menos un catalizador de metaloceno y al menos un catalizador de metal de transición de no metaloceno.

[0010] Hay varias patentes en las que se produce una resina bimodal que tiene una distribución de peso molecular controlada usando diferentes catalizadores de un único sitio tales como metalocenos en dos o más reactores en tándem. La solicitud de patente de Estados Unidos 2002/0045711 en nombre de Backman y col., publicada el 8 de abril de 2002, es ilustrativa de este tipo de técnica. La referencia enseña en contra del uso de la presente invención porque la presente invención contempla el uso de un único reactor, no reactores en tándem.

[0011] La patente de Estados Unidos 6.309.997 concedida el 30 de octubre de 2001 enseña un catalizador de polimerización de olefinas que usa un ligando de fenóxido (preferentemente una salicilaldimina) para su uso en la polimerización de olefinas. La patente no enseña el uso de sistemas de catalizador mixto para resinas bimodales ni enseña control de procesos para ajustar las características del polímero tales como bimodalidad e incorporación de comonomeros.

[0012] La solicitud de patente de Estados Unidos 2002/0077431 publicada el 20 de junio de 2002 en nombre de Whiteker desvela un procedimiento para la polimerización y oligomerización de olefinas en presencia de un sistema de catalizador mixto en un único reactor. El sistema de catalizador como se desvela comprende un primer componente similar al primer componente en el sistema de catalizador de la presente invención, excepto que al menos uno de los sustituyentes R^3 , R^4 , R^5 , R^8 , R^9 y R^{10} debe tener un valor σ_p de Hammett (Hansch y col., Chem Rev. 1991, 91, 165) superior a 0,2 (es decir, al menos uno de estos sustituyentes necesita ser un grupo suficientemente aceptor de electrones (por ejemplo CF_3 , Br, etc.)). En el procedimiento según la presente invención, todos los R^3 , R^4 , R^5 , R^8 , R^9 y R^{10} son sustituyentes hidrocarbilo que tiene un valor de Hammett inferior a 0,2. Además, la referencia fracasa en enseñar o sugerir que la distribución de peso molecular de los componentes en el polímero resultante puede alterarse o controlarse alterando o controlando las condiciones de reacción.

[0013] La presente invención busca proporcionar un método relativamente simple para controlar la relación de la distribución de peso molecular de una resina bimodal y opcionalmente la disposición o distribución de comonomeros en una resina bimodal producida en un único reactor de fase gaseosa o en suspensión en presencia de un sistema de catalizador mixto sobre el mismo soporte que controla una o más etapas seleccionadas del grupo que consiste en:

(a) alterar la temperatura de la reacción al menos $2^\circ C$ dentro del intervalo de 50 a $120^\circ C$ en un reactor de fase gaseosa y dentro del intervalo de 20 a $150^\circ C$ en un reactor de fase en suspensión;

(b) alterar la presión parcial del componente de hidrógeno de la mezcla de reacción al menos $0,02$ psi ($0,138$ KPa);

(c) alterar la presión parcial de uno o más monómeros en la mezcla de reacción no menos de 10 psi ($68,94$ KPa); y

(d) alterar la cantidad de hidrocarburo no polimerizable en la mezcla de reacción en una fase gaseosa no menos del $0,5\%$ en moles.

[0014] La presente invención proporciona un procedimiento según la reivindicación 1.

[0015] La Figura 1 muestra los perfiles de GPC de los polímeros producidos en los Ejemplos 1 y 2.

[0016] La Figura 2 muestra los perfiles de GPC de los polímeros producidos en los Ejemplos 3 y 4.

[0017] La Figura 3 muestra los perfiles de GPC de los polímeros producidos en los Ejemplos 4, 5 y 6.

[0018] La Figura 4 muestra los perfiles de GPC - FTIR del polímero producido en el Ejemplo 7.

[0019] La Figura 5 muestra los perfiles de GPC - FTIR del polímero producido en el Ejemplo 8.

5

[0020] La Figura 6 muestra los perfiles de GPC de los polímeros producidos en los Ejemplos 7 y 9.

[0021] Como se usa en esta memoria descriptiva, las siguientes palabras o términos tienen los siguientes significados:

10

Polidispersidad es la relación del peso molecular promedio en peso (como se determina por GPC) con el peso molecular promedio en número (como se determina por GPC) (es decir, M_w/M_n) de cualquier componente en la resina bimodal o la resina bimodal en sí misma.

15 **[0022]** El término "ciclopentadienilo" se refiere a un anillo de carbono de 5 miembros que tiene enlaces deslocalizados dentro del anillo y que normalmente está unido al sitio activo del catalizador, generalmente un metal del grupo 4 (M), mediante enlaces η^5 .

20 **[0023]** El término catalizador mixto o catalizador dual o sistema de catalizador sobre un único soporte significa que sustancialmente ambos componentes (por ejemplo, al menos aproximadamente el 90% en peso, preferentemente superior al 98% en peso del soporte, contiene ambos catalizadores) están sobre el mismo soporte. Los componentes de catalizador pueden depositarse tanto secuencialmente como simultáneamente sobre las mismas partículas de soporte.

25 **[0024]** La polimerización en fase gaseosa de olefinas y particularmente alfa-olefinas se conoce desde al menos aproximadamente 30 años. Generalmente, una mezcla gaseosa que comprende del 0 al 15% en moles de hidrógeno, del 0 al 30% en moles de una o más alfa-olefinas C_{3-8} , del 15 al 100% en moles de etileno y del 0 al 75% en moles de nitrógeno y/o un hidrocarburo no polimerizable a una temperatura de 50 °C a 120 °C, preferentemente de 60 °C a 120 °C, lo más preferentemente de 75 °C a 110 °C, y a presiones que normalmente no superan 3.500
30 KPa (aproximadamente 500 psi), preferentemente no superiores a 2.400 KPa (aproximadamente 350 psi), se polimeriza en presencia de un sistema de catalizador mixto sobre un único soporte en un único reactor.

[0025] La polimerización en suspensión es muy conocida en la técnica. La polimerización se realiza en un diluyente inerte en el que el polímero resultante no es soluble. Los monómeros pueden ser solubles en el diluyente.
35 El diluyente es normalmente un compuesto de hidrocarbilo tal como un hidrocarburo C_{5-12} que puede estar sin sustituir o sustituido con un radical alquilo C_{1-4} . Preferentemente, el diluyente está sin sustituir. Algunos posibles diluyentes incluyen pentano, hexano, heptano, octano, ciclohexano y metilciclohexano. El diluyente puede ser nafta hidrogenada. El diluyente también puede ser un hidrocarburo C_{8-12} aromático tal como el comercializado por Exxon Chemical Company bajo la marca registrada ISOPAR® E.

40

[0026] Generalmente, los monómeros se dispersan o disuelven en el diluyente. La reacción tiene lugar a temperaturas de 20 °C a 120 °C, preferentemente de 40 °C a 100 °C, deseablemente de 50 °C a 95 °C. La presión en el reactor puede ser de 103 kPa (15 psi) a 31 MPa (4.500 psi), preferentemente de 207 kPa a 10,3 MPa (100 a 1.500 psi). Los reactores pueden ser reactores de "bucle" con un tramo de sedimentación para eliminar polímero.

45

[0027] Monómeros de olefina adecuados pueden ser etileno y mono- y diolefinas C_{3-20} . Monómeros preferidos incluyen etileno y alfa-olefinas C_{3-8} que están sin sustituir o sustituidas con hasta dos radicales alquilo C_{1-6} . Ejemplos no limitantes ilustrativos de tales alfa-olefinas son uno o más de propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno.

50 **[0028]** Los polímeros de polietileno que pueden prepararse según el procedimiento de la presente invención normalmente comprenden no menos del 60, preferentemente no menos del 70, lo más preferentemente no menos del 80% en peso de etileno y el resto de una o más alfa-olefinas C_{3-8} , seleccionadas preferentemente del grupo que consiste en 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno.

55 **[0029]** Los polímeros preparados según el procedimiento de la presente invención tienen una distribución de peso molecular bimodal o multimodal. En general, el peso molecular promedio en peso (M_w) será preferentemente superior a 30.000 oscilando hasta 10^7 , preferentemente 10^5 a 5×10^5 . Normalmente, el polímero tendrá una densidad superior a 0,89 g/cm³, preferentemente superior a 0,910 g/cm³, normalmente en el intervalo de 0,915 a 0,960 g/cm³. Se observará un componente de menor peso molecular como un pico u hombro en un análisis de GPC
60 y también se observarán uno o más componentes de mayor peso molecular como un pico separado u hombro en un análisis de GPC. Generalmente, el componente de menor peso molecular estará presente en una cantidad del 10 al 90, preferentemente del 30 al 70, lo más preferentemente del 35 al 65% en peso, de la resina bimodal total. El componente de alto peso molecular puede estar presente en cantidades del 90 al 10, preferentemente 70 al 30, lo más preferentemente del 65 al 35% en peso, del polímero total.

[0030] El componente de polietileno de bajo peso molecular puede tener un peso molecular promedio en peso superior a 5.000, normalmente de 10.000 a 140.000, preferentemente de 15.000 a 100.000, lo más preferentemente de 20.000 a 100.000, como se estima por deconvolución de una curva de GPC. El polietileno de bajo peso molecular puede tener una polidispersidad (M_w/M_n) superior a 3, normalmente de 3 a 15, preferentemente de 5 a 12.

[0031] El componente de polietileno de alto peso molecular puede tener un peso molecular promedio en peso superior a 200.000, normalmente de 250.000 a 800.000, como se ha determinado por deconvolución de una representación de GPC. El polietileno de alto peso molecular puede tener una polidispersidad (M_w/M_n) inferior a 10, normalmente de 2 a 8.

[0032] Las resinas son adecuadas para su uso en varias aplicaciones que incluyen película (soplada y colada), artículos extruidos tales como tubería (para agua potable o para gas), artículos rotomoldeados, artículos moldeados por inyección y artículos moldeados por soplado.

[0033] El sistema de catalizador usado en el procedimiento de la presente invención puede soportarse sobre un soporte inorgánico o refractario, que incluye, por ejemplo, alúmina, sílice y arcillas o arcillas modificadas o un soporte orgánico (incluyendo soporte polimérico tal como poliestireno o poliestireno reticulado). El soporte de catalizador puede ser una combinación de los componentes anteriores. Sin embargo, ambos componentes de catalizador están soportados sobre el mismo soporte inorgánico o un soporte orgánico (por ejemplo, polimérico) o soporte mixto. Algunos refractarios incluyen sílice que puede tratarse para reducir los grupos hidroxilo superficiales y alúmina. El soporte o vehículo puede ser una sílice secada por pulverización. Generalmente, el soporte tendrá un tamaño de partícula promedio de 0,1 a 1.000, preferentemente de 10 a 150 μm . El soporte normalmente tendrá un área superficial de al menos 10 m^2/g , preferentemente de 150 a 1.500 m^2/g . El volumen de poro del soporte debe ser al menos 0,2, preferentemente de 0,3 a 5,0 ml/g .

[0034] Generalmente, el soporte refractario o inorgánico puede calentarse a una temperatura de al menos 200 °C durante hasta 24 horas, normalmente a una temperatura de 500 °C a 800 °C durante 2 a 20, preferentemente 4 a 10 horas. El soporte resultante estará esencialmente libre de agua adsorbida (por ejemplo, inferior a aproximadamente el 1% en peso) y puede tener un contenido de hidroxilo superficial de 0,1 a 5 mmol/g de soporte, preferentemente de 0,5 a 3 mmol/g .

[0035] Una sílice adecuada para su uso en la presente invención tiene una alta área superficial y es amorfa. Por ejemplo, sílices comercialmente disponibles se comercializan bajo la marca registrada Sylopol® 958 y 955 por Davison Catalysts, una división de W.R. Grace, y Company y ES-70W por Ineos Silica.

[0036] La cantidad de grupos hidroxilo en la sílice puede determinarse según el método desvelado por J. B. Peri y A. L. Hensley, Jr., en J. Phys. Chem., 72 (8), 2926, 1968.

[0037] Mientras que el calentamiento es el medio más preferido de eliminación de grupos OH inherentemente presentes en muchos vehículos, tales como sílice, los grupos OH también pueden eliminarse por otros medios de eliminación, tales como medios químicos. Por ejemplo, una proporción deseada de grupos OH puede hacerse reaccionar con un agente químico adecuado, tal como un compuesto de aluminio reactivo con hidroxilo (por ejemplo, trietilaluminio) o un compuesto de silano. Este método de tratamiento se ha desvelado en la bibliografía y dos ejemplos relevantes son: la patente de EE.UU. 4.719.193 a Levine en 1988 y por Noshay A. y Karol F.J. en Transition Metal Catalysed Polymerizations, Ed. R. Quirk, 396, 1989. Por ejemplo, el soporte puede tratarse con un compuesto de aluminio de fórmula $\text{Al}((\text{O})_a\text{R}^1)_b\text{X}_{3-b}$ en la que a es tanto 0 como 1, b es un número entero de 0 a 3, R^1 es un radical alquilo C_{1-8} y X es un átomo de cloro. La cantidad de compuesto de aluminio es de forma que la cantidad de aluminio sobre el soporte antes de añadir los restantes componentes de catalizador sea del 0 al 2,5% en peso, preferentemente del 0 al 2,0% en peso, basado en el peso del soporte.

[0038] Los soportes tipo arcilla también se tratan preferentemente para reducir el agua adsorbida y grupos hidroxilo superficiales. Sin embargo, las arcillas pueden someterse adicionalmente a un procedimiento de intercambio iónico que puede tender a aumentar la separación o distancia entre las capas adyacentes de la estructura de la arcilla.

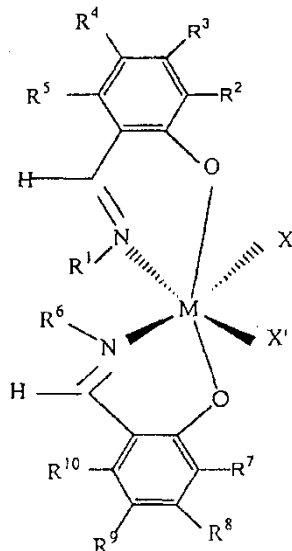
[0039] El soporte polimérico puede ser poliestireno reticulado que contiene hasta el 50% en peso, preferentemente no más del 25% en peso, lo más preferentemente menos del 10% en peso, de un agente de reticulación tal como divinilbenceno.

[0040] Según el procedimiento de la presente invención, los dos catalizadores se depositan sobre el mismo soporte (es decir, ambos catalizadores deben estar sobre cada partícula de soporte). Los catalizadores pueden usarse en una amplia relación molar para lograr la distribución de peso molecular requerida. Por ejemplo, los

catalizadores podrían usarse en una relación molar de metal de transición activo del primer catalizador con respecto al segundo catalizador de 95:5 a 5:95, normalmente 80:20 a 20:80, generalmente de 60:40 a 40:60.

[0041] El primer catalizador comprende un catalizador de fórmula I:

5



en la que M es un metal de transición del grupo 4, preferentemente Zr o Ti; R¹ y R⁶ están seleccionados independientemente del grupo que consiste en radicales alquilo C₁₋₆ o arilo C₆₋₁₀, preferentemente radicales ciclohexilo; R² y R⁷ están seleccionados independientemente del grupo que consiste en radicales alquilo C₃₋₅ secundarios o terciarios, preferentemente radicales t-butilo; R³, R⁴, R⁵, R⁸, R⁹ y R¹⁰ están seleccionados independientemente del grupo que consiste en un átomo de hidrógeno, radicales alquilo C₁₋₄, radicales arilo C₆₋₁₀, radicales alcoxi C₁₋₄, sustituyentes que tienen un valor σ_p de Hammett inferior a 0,2; y X y X' están seleccionados del grupo que consiste en un átomo de halógeno, radicales alquilo C₁₋₄, radical C₇₋₁₂ aril alquilo, radicales fenoxi C₆₋₁₀, radicales amido que pueden estar sustituidos con hasta dos radicales alquilo C₁₋₄ y radicales alcoxi C₁₋₄; preferentemente, un átomo de cloro, un radical metilo, un radical etilo y un radical bencilo.

[0042] En el primer catalizador (primer componente), R⁴ y R⁹ están seleccionados preferentemente del grupo que consiste en un radical alcoxi C₁₋₄, lo más preferentemente radicales metoxi, y R³, R⁵, R⁸ y R¹⁰ son hidrógeno.

20

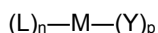
[0043] Como se observa anteriormente, ninguno de R³, R⁴, R⁵, R⁸, R⁹ y R¹⁰ tiene un valor σ_p de Hammett (Hansch y col., Chem Rev. 1991, 91, 165) superior a 0,2.

[0044] La síntesis de ligandos deseados del primer catalizador puede llevarse a cabo haciendo reaccionar salicilaldehídos con aminas. La preparación de los salicilaldehídos requeridos puede llevarse a cabo usando técnicas sintéticas convencionales.

[0045] La metalación de los ligandos puede llevarse a cabo mediante reacción con reactivos básicos, por ejemplo, Zr(CH₂Ph)₄. La reacción de los ligandos con Zr(CH₂Ph)₄ se produce con eliminación de tolueno. Alternativamente, los ligandos pueden desprotonarse con reactivos tales como BuLi, KH o metal Na, y luego hacerse reaccionar con haluros metálicos, por ejemplo, ZrCl₄.

[0046] El segundo componente del sistema de catalizador (segundo catalizador) es un catalizador de un único sitio de ligando voluminoso de fórmula II:

35



en la que M se selecciona del grupo que consiste en Ti, Zr y Hf; L es un ligando monoaniónico independientemente seleccionado del grupo que consiste en ligandos tipo ciclopentadienilo y un ligando heteroatómico voluminoso que contiene no menos de cinco átomos en total (normalmente de los que al menos el 20%, preferentemente al menos el 25% numéricamente son átomos de carbono) y que contiene adicionalmente al menos un heteroátomo seleccionado del grupo que consiste en boro, nitrógeno, oxígeno, fósforo, azufre y silicio, estando dicho ligando heteroatómico voluminoso unido por sigma o pi a M en la que L no es un ligando fosfinimina; Y está seleccionado independientemente del grupo que consiste en ligandos activables; n puede ser de 1 a 3; y p puede ser de 1 a 3, a

condición de que la suma de n+p sea igual al estado de valencia de M, y adicionalmente a condición de que dos ligandos L puedan estar unidos por puentes.

5 **[0047]** Ejemplos de grupo puente incluyen grupos puente que contienen al menos un átomo del grupo 13 a 16, frecuentemente denominado un resto divalente tal como, pero no se limita a, al menos uno de un átomo de carbono, oxígeno, nitrógeno, silicio, boro, germanio y estaño, o una combinación de los mismos. Preferentemente, el grupo puente contiene un átomo de carbono, silicio o germanio, lo más preferentemente al menos un átomo de silicio o al menos un átomo de carbono. El grupo puente también puede contener radicales sustituyentes como se han definido anteriormente que incluyen halógenos.

10 **[0048]** Algunos grupos puente incluyen un radical dialquilo C₁₋₆ (por ejemplo, radical alquileo, por ejemplo, un puente de etileno), radical diarilo C₆₋₁₀ (por ejemplo, un radical bencilo que tiene dos posiciones de enlace disponibles), radicales silicio o germanio sustituidos con uno o más radicales seleccionados del grupo que consiste en radical alquilo C₁₋₆, arilo C₆₋₁₀, fosfina o amina que están sin sustituir o hasta completamente sustituidos con uno o más radicales alquilo C₁₋₆ o arilo C₆₋₁₀, o un radical hidrocarbilo tal como un radical alquilo C₁₋₆ o un arileno C₆₋₁₀ (por ejemplo, radicales arilo divalentes); radicales alcóxido C₁₋₆ divalentes (por ejemplo, -CH₂CHOHCH₂-).

15 **[0049]** A modo de ejemplo de las especies de sililo de grupos puente son compuestos puente de dimetilsililo, metilfenilsililo, dietilsililo, etilfenilsililo, difenilsililo. Los más preferidos de las especies puente son compuestos puente de dimetilsililo, dietilsililo y metilfenilsililo.

20 **[0050]** Radicales hidrocarbilo a modo de ejemplo para grupos puente incluyen metileno, etileno, propileno, butileno y fenileno, prefiriéndose metileno.

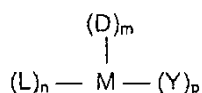
25 **[0051]** Las amidas puente a modo de ejemplo incluyen dimetilamida, dietilamida, metiletilamida, di-t-butilamida y diisopropilamida.

30 **[0052]** El término "ligando tipo ciclopentadienilo" se refiere a un ligando C₅₋₁₃ que contiene un anillo de carbono de 5 miembros que tiene enlaces deslocalizados dentro del anillo y que normalmente está unido al sitio de catalizador activo, generalmente un metal del grupo 4 (M) mediante enlaces η⁵. El ligando de ciclopentadienilo puede estar sin sustituir o hasta completamente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en radicales hidrocarbilo C₁₋₁₀, en el que los sustituyentes hidrocarbilo están sin sustituir o adicionalmente sustituidos con uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en un átomo de halógeno y un radical alquilo C₁₋₈; un átomo de halógeno; un radical alcoxi C₁₋₈; un radical C₆₋₁₀ arilo o ariloxi; un radical amido que está sin sustituir o sustituido con hasta dos radicales alquilo C₁₋₈; un radical fosfido que está sin sustituir o sustituido con hasta dos radicales alquilo C₁₋₈; radicales sililo de fórmula -Si-(R)₃ en la que cada R está seleccionado independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, un radical C₁₋₈ alquilo o alcoxi, y radicales C₆₋₁₀ arilo o ariloxi; y radicales germanilo de fórmula Ge-(R)₃ en la que R es como se ha definido anteriormente.

40 **[0053]** Normalmente, el ligando tipo ciclopentadienilo está seleccionado del grupo que consiste en un radical ciclopentadienilo, un radical indenilo y un radical fluorenilo, en el que los radicales están sin sustituir o hasta completamente sustituidos con uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en un átomo de flúor, un átomo de cloro; radicales alquilo C₁₋₄; y un radical fenilo o bencilo que está sin sustituir o sustituido con uno o más átomos de flúor.

45 **[0054]** En la fórmula anterior, si ninguno de los ligandos L es ligando heteroatómico voluminoso, entonces el catalizador podría ser un catalizador de monociclopentadienilo (Cp), un catalizador bis-Cp con puente (un metaloceno tradicional) o un catalizador tipo geometría limitada con puente o un catalizador tris-Cp.

50 **[0055]** Si el segundo componente de catalizador contuviera uno o más ligandos heteroatómicos voluminosos, el catalizador tendría la fórmula:



55 en la que M es un metal de transición seleccionado del grupo que consiste en Ti, Hf y Zr; D es independientemente un ligando heteroatómico voluminoso (como se describe más adelante); L es un ligando monoaniónico seleccionado del grupo que consiste en ligandos tipo ciclopentadienilo; Y está seleccionado independientemente del grupo que consiste en ligandos activables; m es 1 ó 2; n es 0 ó 1; y p es un número entero y la suma de m+n+p es igual al estado de valencia de M, a condición de que cuando m sea 2, D puede ser ligandos heteroatómicos voluminosos
60 iguales o diferentes.

[0056] Por ejemplo, el catalizador podría contener un ligando de cetimida, un ligando "L" (que es lo más preferentemente un ligando tipo ciclopentadienilo) y dos ligandos "Y" (que son preferentemente ambos cloruro).

[0057] En el segundo catalizador, Y está seleccionado preferentemente del grupo que consiste en un átomo de hidrógeno; un átomo de halógeno, un radical hidrocarbilo C₁₋₁₀; un radical alcoxi C₁₋₁₀; un radical óxido de arilo C₅₋₁₀; cada uno de dichos radicales hidrocarbilo, alcoxi y óxido de arilo puede estar sin sustituir con o adicionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en un átomo de halógeno; un radical alquilo C₁₋₈; un radical alcoxi C₁₋₈; un radical C₆₋₁₀ arilo o ariloxi; un radical amido que está sin sustituir o sustituido con hasta dos radicales alquilo C₁₈; y un radical fosfido que está sin sustituir o sustituido con hasta dos radicales alquilo C₁₋₈. Lo más preferentemente, Y está seleccionado del grupo que consiste en un átomo de hidrógeno, un átomo de cloro y un radical alquilo C₁₋₄.

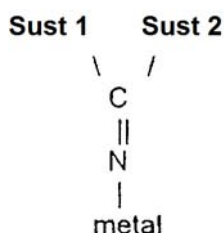
[0058] Los metales (M) del segundo catalizador son titanio, hafnio o circonio, siendo titanio el más preferido. En una realización, los catalizadores son complejos metálicos en el mayor estado de oxidación.

[0059] Ligandos heteroatómicos voluminosos (D) incluyen, pero no se limitan a, ligandos de cetimida (cetimina).

[0060] Como se usa en el presente documento, el término "ligando de cetimida" se refiere a un ligando que:

- (a) está unido al metal de transición mediante un enlace de metal-átomo de nitrógeno;
- (b) tiene un único sustituyente sobre el átomo de nitrógeno (cuando este único sustituyente es un átomo de carbono que está doblemente unido al átomo de N); y
- (c) tiene dos sustituyentes Sust 1 y Sust 2 (descritos a continuación) que están unidos al átomo de carbono.

[0061] Las condiciones a, b y c se ilustran a continuación:



[0062] Los sustituyentes "Sust 1" y "Sust 2" puede ser iguales o diferentes. Sustituyentes a modo de ejemplo incluyen hidrocarbilos que tienen de 1 a 20, preferentemente de 3 a 6, átomos de carbono, grupos sililo (como se describen más adelante), grupos amido (como se describen más adelante) y grupos fosfido (como se describen más adelante). Por motivos de coste y comodidad se prefiere que estos sustituyentes sean ambos hidrocarbilos, especialmente alquilos simples, y lo más preferentemente butilo terciario. "Sust 1" y "Sust 2" pueden ser iguales o diferentes y pueden unirse entre sí para formar un anillo.

[0063] Catalizadores de cetimida adecuados son complejos organometálicos de Ti, Zr o Hf que contienen un ligando de cetimida (como se ha descrito anteriormente) y un ligando L que es tanto un ligando tipo ciclopentadienilo como un ligando heteroatómico.

[0064] El término ligando heteroatómico voluminoso (D) no se limita a ligandos de cetimida e incluye ligandos que contienen al menos un heteroátomo seleccionado del grupo que consiste en boro, nitrógeno, oxígeno, fósforo, azufre y silicio. El ligando heteroatómico puede unirse por sigma o pi al metal. Ligandos heteroatómicos a modo de ejemplo incluyen ligandos heteroatómicos que contienen silicio, ligandos de amido, ligandos de alcoxi, ligandos heterocíclicos de boro y ligandos de fosfol, como todos se describen más adelante.

[0065] Los ligandos heteroatómicos que contienen silicio se definen por la fórmula:



en la que - indica un enlace con el metal de transición e Y es azufre u oxígeno.

[0066] Los sustituyentes sobre el átomo de Si, concretamente R_x, R_y y R_z, se requieren con el fin de satisfacer el enlace orbital del átomo de Si. El uso de cualquier sustituyente particular R_x, R_y o R_z no es especialmente importante para el éxito de la presente invención. Se prefiere que cada uno de R_x, R_y y R_z sea un grupo hidrocarbilo C₁₋₂ (es

decir, metilo o etilo) simplemente debido a que tales materiales se sintetizan fácilmente a partir de materiales comercialmente disponibles.

[0067] El término “amido” pretende expresar su amplio significado convencional. Así, estos ligandos se caracterizan por (a) un enlace metal-nitrógeno; y (b) la presencia de dos sustituyentes (que son normalmente grupos alquilo o sililo simples) sobre el átomo de nitrógeno.

[0068] Los términos “alcoxi” y “ariloxi” también pretende expresar su significado convencional. Así, estos ligandos se caracterizan por (a) un enlace metal-oxígeno; y (b) la presencia de un grupo hidrocarbilo unido al átomo de oxígeno. El grupo hidrocarbilo puede ser un radical alquilo C₁₋₁₀ de cadena lineal, ramificado o cíclico o un radical C₆₋₁₃ aromático en el que los radicales están sin sustituir o adicionalmente sustituidos con uno o más radicales alquilo C₁₋₄ (por ejemplo, 2,6-di-terc-butilfenoxi).

[0069] Los ligandos heterocíclicos de boro se caracterizan por la presencia de un átomo de boro en un ligando de anillo cerrado. Esta definición incluye ligandos heterocíclicos que también contienen un átomo de nitrógeno en el anillo. Estos ligandos son muy conocidos para aquellos expertos en la materia de la polimerización de olefinas y se describen completamente en la bibliografía (véanse, por ejemplo, las patentes de EE.UU. 5.637.659; 5.554.775; y las referencias citadas en su interior).

[0070] El término “fosfol” también pretende expresar su significado convencional. Los “fosfoles” son estructurales de dienilo cíclicas que tienen cuatro átomos de carbono y un átomo de fósforo en el anillo cerrado. El fosfol más simple es C₄PH₄ (que es análogo a ciclopentadieno con un carbono en el anillo que está sustituido con fósforo). Los ligandos de fosfol pueden estar sustituidos con, por ejemplo, radicales hidrocarbilo C₁₋₂₀ (que, opcionalmente, pueden contener sustituyentes de halógeno); radicales fosfido; radicales amido; o radicales sililo o alcoxi. Los ligandos de fosfol también son muy conocidos para aquellos expertos en la materia de la polimerización de olefinas y se describen como tales en la patente de EE.UU. 5.434.116 (Sone, a Tosoh).

[0071] El segundo catalizador no contiene ligandos de fosfinimina como el ligando heteroatómico voluminoso. El ligando que contiene heteroátomos voluminoso puede seleccionarse del grupo que consiste en ligandos de cetimida, ligandos heteroatómicos que contienen silicio, ligandos de amido, ligandos de alcoxi, ligandos heterocíclicos de boro y ligandos de fosfol. En tales catalizadores, el ligando Cp puede estar presente o ausente.

[0072] Los metales preferidos (M) son del grupo 4 (especialmente titanio, hafnio o circonio), siendo titanio el más preferido. Para el segundo catalizador M se selecciona de Ti, Zr o Hf.

[0073] Los sistemas de catalizador (por ejemplo, primer y segundo catalizador) pueden activarse con un activador seleccionado del grupo que consiste en:

(i) un compuesto de aluminio complejo de fórmula R¹²₂AlO(R¹²AlO)_mAlR¹²₂ en la que cada R¹² está seleccionado independientemente del grupo que consiste en radicales hidrocarbilo C₁₋₂₀ y m es de 3 a 50, y opcionalmente un fenol impedido para proporcionar una relación molar de Al:fenol impedido de 2:1 a 5:1 si el fenol impedido está presente;

(ii) activadores iónicos que pueden estar libres o unidos a un soporte, seleccionándose dichos activadores iónicos del grupo que consiste en:

(A) compuestos de fórmula [R¹³]⁺ [B(R¹⁴)₄]⁻ en la que B es un átomo de boro, R¹³ es un catión C₅₋₇ aromático cíclico o un catión trifenilmetilo y cada R¹⁴ está seleccionado independientemente del grupo que consiste en radicales fenilo que están sin sustituir o sustituidos con un grupo hidroxilo o con 3 a 5 sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en un átomo de flúor, un radical alquilo C₁₋₄ o alcoxi que está sin sustituir o sustituido con un átomo de flúor; y un radical sililo de fórmula -Si-(R¹⁵)₃; en la que cada R¹⁵ está seleccionado independientemente del grupo que consiste en un átomo de hidrógeno y un radical alquilo C₁₋₄; y

(B) compuestos de fórmula [(R¹⁸)_tZH]⁺ [B(R¹⁴)₄]⁻ en la que B es un átomo de boro, H es un átomo de hidrógeno, Z es un átomo de nitrógeno o átomo de fósforo, t es 2 ó 3 y R¹⁸ está seleccionado independientemente del grupo que consiste en radicales alquilo C₁₋₁₈, un radical fenilo que está sin sustituir o sustituido con hasta tres radicales alquilo C₁₋₄, o un R¹⁸ tomado conjuntamente con el átomo de nitrógeno puede formar un radical anilinio y R¹⁴ es como se ha definido anteriormente; y

(C) compuestos de fórmula B(R¹⁴)₃ en la que R¹⁴ es como se ha definido anteriormente; y

(iii) mezclas de (i) y (ii).

[0074] Preferentemente, el activador es un compuesto de aluminio complejo de fórmula R¹²₂AlO(R¹²AlO)_mAlR¹²₂ en la que cada R¹² está seleccionado independientemente del grupo que consiste en radicales hidrocarbilo C₁₋₂₀ y m es de 3 a 50, y opcionalmente un fenol impedido para proporcionar una relación molar de Al:fenol impedido de 2:1 a

5:1, si el fenol impedido está presente. En el compuesto de aluminio, preferentemente, R^{12} es radical metilo y m es de 10 a 40. La relación molar preferida de Al:fenol impedido, si está presente, es de 3,25:1 a 4,50:1. Preferentemente, el fenol está sustituido en la posición 2, 4 y 6 con un radical alquilo C_{2-6} . Deseablemente, el fenol impedido es 2,6-di-terc-butil-4-etil-fenol.

5

[0075] Los compuestos de aluminio (alumoxanos y opcionalmente fenol impedido) se usan normalmente como activadores en exceso molar sustancial en comparación con la cantidad de metal en el catalizador. Se prefieren relaciones molares de aluminio:metal de transición de 10:1 a 10.000:1, lo más preferentemente de 10:1 a 500:1, especialmente de 40:1 a 120:1.

10

[0076] Los activadores iónicos son muy conocidos para aquellos expertos en la materia. El "activador iónico" puede extraer un ligando activable de manera que ionice el centro del catalizador en un catión, pero no para unirse covalentemente con el catalizador y para proporcionar suficiente distancia entre el catalizador y el activador ionizante para permitir que una olefina polimerizable entre en el sitio activo resultante.

15

[0077] Ejemplos de activadores iónicos incluyen:

trietilamonio tetra(fenil)boro,
 tripropilamonio tetra(fenil)boro,
 20 tri(n-butil)amonio tetra(fenil)boro,
 trimetilamonio tetra(p-tolil)boro,
 trimetilamonio tetra(o-tolil)boro,
 tributilamonio tetra(pentafluorofenil)boro,
 tripropilamonio tetra(o,p-dimetilfenil)boro,
 25 tributilamonio tetra(m,m-dimetilfenil)boro,
 tributilamonio tetra(p-trifluorometilfenil)boro,
 tributilamonio tetra(pentafluorofenil)boro,
 tri(n-butil)amonio tetra(o-tolil)boro,
 30 N,N-dimetilanilinio tetra(fenil)boro,
 N,N-dietilanilinio tetra(fenil)boro,
 N,N-dietilanilinio tetra(fenil)n-butilboro,
 di-(isopropil)amonio tetra(pentafluorofenil)boro,
 dicitclohexilamonio tetra(fenil)boro,
 35 trifenilfosfonio tetra(fenil)boro,
 tri(metilfenil)fosfonio tetra(fenil)boro,
 tri(dimetilfenil)fosfonio tetra(fenil)boro,
 tetraquispentafluorofenilborato de tropilio,
 tetraquispentafluorofenilborato de trifenilmetilio,
 40 feniltrispentafluorofenilborato de tropilio,
 feniltrispentafluorofenilborato de trifenilmetilio,
 feniltrispentafluorofenilborato de benceno(diazonio),
 tetraquis(2,3,5,6-tetrafluorofenil)borato de tropilio,
 tetraquis(2,3,5,6-tetrafluorofenil)borato de trifenilmetilio,
 tetraquis(3,4,5-trifluorofenil)borato de tropilio,
 45 tetraquis(3,4,5-trifluorofenil)borato de benceno(diazonio),
 tetraquis(1,2,2-trifluoroetenil)borato de tropilio,
 tetraquis(1,2,2-trifluoroetenil)borato de trifenilmetilio,
 tetraquis(2,3,4,5-tetrafluorofenil)borato de tropilio, y
 tetraquis(2,3,4,5-tetrafluorofenil)borato de trifenilmetilio.

50

[0078] Activadores iónicos fácilmente comercialmente disponibles incluyen:

borato de N,N-dimetilaniliniotetraquispentafluorofenilo; tetraquispentafluorofenilborato de trifenilmetilio
 (tritolborato); y
 55 trispentafluorofenilborano.

[0079] Los activadores iónicos pueden estar libres o unidos a un soporte. Los activadores iónicos unidos pueden también tener un anión que contiene al menos un grupo que comprende un hidrógeno activo o al menos uno de cualquier sustituyente puede reaccionar con el soporte. Como resultado de estos sustituyentes reactivos, la porción iónica de estos activadores iónicos puede unirse al soporte bajo condiciones adecuadas. Un ejemplo incluye activadores iónicos con (4-hidroxifenil)borato de tris(pentafluorofenilo) como anión. Estos activadores iónicos unidos se describen más completamente en las patentes de EE.UU. 5.834.393; 5.783.512; y 6.087.293.

60

[0080] Sustituyentes de enlace adecuados, E, sobre aniones compatibles usados con óxidos inorgánicos sin modificar o con óxido inorgánico que contiene solo funcionalidad hidroxilo residual, incluyen restos que llevan funcionalidad silano, siloxano, hidrocarbilo-silano, halosilano, amino, ácido carboxílico, éster de ácido carboxílico, aldehído, cetona o epóxido, que contienen de 1 a 1×10^6 átomos de no hidrógeno, más preferentemente de 2 a 1.000 átomos de no hidrógeno, y lo más preferentemente 4 a 20 átomos de no hidrógeno. En la práctica, el uso de aniones compatibles que contienen silano puede requerir el uso de un catalizador de base, tal como una tri(alquilo C_{1-4})amina, para efectuar la reacción con un sustrato que contiene solo funcionalidad hidroxilo residual. Preferentemente E para su uso con tales compuestos de óxido inorgánico sin modificar es un radical hidrocarbilo sustituido con silano o clorosilano. Sustituyentes de enlace preferidos, E, incluyen grupos arilo sustituido con sililo, aralquilo sustituido con sililo, alcarilo sustituido con sililo, alquilo sustituido con sililo, haloarilo sustituido con sililo o haloalquilo sustituidos con sililo, que incluyen grupos de enlace poliméricos, lo más preferentemente grupos p-sililfenilo ($--C_6 H_4 SiH_3$), p-sililtetrafluorofenilo ($--C_6 F_4 SiH_3$), sililnaftilo ($--C_{10} H_8 SiH_3$), sililperfluoronaftilo ($--C_{10} F_8 SiH_3$) y 2-silil-1-etilo ($--C_2 H_4 SiH_3$).

[0081] Sustituyentes de enlace preferidos, E, sobre aniones compatibles usados con óxidos inorgánicos que han sido modificados con funcionalidad silano reactivo incluyen restos que llevan funcionalidad silano, siloxano, hidrocarbilo-silano, halosilano, hidroxilo, tiol, amino, ácido carboxílico, éster de ácido carboxílico, aldehído, cetona o epóxido que contienen de 1 a 1×10^6 átomos de no hidrógeno, más preferentemente de 2 a 1.000 átomos de no hidrógeno, y lo más preferentemente 4 a 20 átomos de no hidrógeno. Preferentemente, en tales circunstancias, E es un radical hidrocarbilo sustituido con hidroxilo, más preferentemente un grupo arilo sustituido con hidroxilo, aralquilo sustituido con hidroxilo, alcarilo sustituido con hidroxilo, alquilo sustituido con hidroxilo, haloarilo sustituido con hidroxilo o haloalquilo sustituido con hidroxilo que incluye grupos de enlace poliméricos, lo más preferentemente grupos hidroxifenilo, hidroxitolilo, hidroxibencilo, hidroxinaftilo, hidroxibisfenilo, hidroxiciclohexilo, hidroxialquilo C_{1-4} e hidroxipoliésterilo, o derivados fluorados de los mismos. Un sustituyente de enlace más preferido, E, es un grupo p-hidroxifenilo, 4-hidroxibencilo, 6-hidroxil-2-naftilo, 4-(4'-hidroxifenil)fenilo, 4-((4'-hidroxifenil)dimetilmetileno)fenilo, o derivados fluorados de los mismos. También puede usarse un catalizador de base, tal como una tri(alquilo C_{1-4})amina, para ayudar en la reacción con el sustrato.

[0082] Lo más altamente preferentemente, E es uno de los sustituyentes sustituidos con hidroxilo anteriores usados en combinación con una sílice funcionalizada con silano reactivo.

[0083] Los activadores iónicos pueden usarse en cantidades para proporcionar una relación molar de metal de transición con respecto a boro que será de 1:1 a 1:6, preferentemente de 1:1 a 1:2.

[0084] Como se observa anteriormente, la mezcla de reacción en un procedimiento en fase gaseosa normalmente comprende del 0 al 15% en moles de hidrógeno, del 0 al 30% en moles de una o más alfa-olefinas C_{3-8} , del 15 al 100% en moles de etileno y del 0 al 75% en moles de uno o más gases no reactivos. Los gases no reactivos pueden seleccionarse del grupo que consiste en nitrógeno y un hidrocarburo C_{1-7} no polimerizable tal como un alcano (por ejemplo, butano, isopentano).

[0085] Según la presente invención, los solicitantes han encontrado que es posible controlar la distribución de peso molecular de una resina bimodal (por ejemplo, la relación de la fracción de alto peso molecular con respecto a la fracción de bajo peso molecular) y opcionalmente la disposición o distribución de comonomeros en una resina bimodal producida en un único reactor de fase gaseosa o en suspensión en presencia de un sistema de catalizador mixto como se describe en la reivindicación 1 sobre el mismo soporte controlando una o más etapas seleccionadas del grupo que consiste en:

(a) alterar la temperatura de la reacción al menos 2 °C dentro del intervalo de 50 a 120 °C para una polimerización en fase gaseosa y dentro del intervalo de 20 a 150 °C para una polimerización en fase en suspensión;

(b) alterar la presión parcial del componente de hidrógeno de la mezcla de reacción al menos 0,02 psi (0,138 KPa);

(c) alterar la presión parcial de uno o más monómeros (por ejemplo, etileno) en la mezcla de reacción no menos de 10 psi (68,94 KPa); y

(d) alterar la cantidad de hidrocarburo no polimerizable en la mezcla de reacción en fase gaseosa no menos del 0,5% en moles.

[0086] La reacción puede tener lugar en un único reactor de fase gaseosa o de fase en suspensión. El producto se saca del reactor mediante medios convencionales y se desgasifica y adicionalmente se trata.

[0087] La resina resultante puede normalmente combinarse tanto por el fabricante como por el convertidor (por ejemplo, la compañía que convierte los sedimentos de resina en el producto final). La mezcla puede contener cargas, pigmentos y otros aditivos. Normalmente, las cargas son aditivos inertes tales como arcilla, talco, TiO_2 y carbonato cálcico que pueden añadirse a la poliolefina en cantidades del 0% en peso hasta el 50% en peso,

preferentemente inferiores al 30% en peso. La resina puede contener cantidades típicas de antioxidantes y estabilizadores del calor y de la luz tales como combinaciones de fenoles impedidos y uno o más de fosfatos, fosfitos y fosfonitos normalmente en cantidades de menos del 0,5% en peso basadas en el peso de la resina. También pueden añadirse pigmentos tales como negro de carbón a la resina en pequeñas cantidades.

5 **[0088]** En la fabricación de tubería y otros productos, la mezcla de resinas de polietileno puede contener un agente nucleante en cantidades de 1.500 a 10.000 partes por millón (ppm) basadas en el peso de la poliolefina. Preferentemente, el agente nucleante se usa en cantidades de 2.000 a 8.000 ppm, lo más preferentemente de 2.000 a 5.000 ppm, basadas en el peso de la poliolefina.

10 **[0089]** El agente nucleante puede seleccionarse del grupo que consiste en dibencilidensorbitol, di(p-metilbenciliden)sorbitol, di(o-metilbenciliden)sorbitol, di(p-etilbenciliden)sorbitol, bis(3,4-dimetilbenciliden)sorbitol, bis(3,4-dietilbenciliden)sorbitol y bis(trimetilbenciliden)sorbitol. Un agente nucleante comercialmente disponible es bis(3,4-dimetilbenciliden)sorbitol.

15 **[0090]** Los polímeros preparados mediante el procedimiento de la presente invención son útiles en aplicaciones convencionales para poliolefinas que incluyen películas, tanto sopladas como coladas, moldeo por inyección, moldeo por soplado y rotomoldeo.

20 **[0091]** Para aplicaciones en tuberías, el polímero debe tener deseablemente las siguientes características:

ASTM D638: Resistencia a la tracción en el punto de fluencia igual o superior a 23 MPa.

25 ASTM F2231-02: Energía del ensayo de impacto de Charpy >0,6 J (con esta propiedad, el material debe presentar excelente resistencia a la propagación rápida de grietas (RCP) si se ensaya según los ensayos de ISO RCP 13477 (ensayo S4 RCP) y 13478 (ensayo RCP de escala completa)).

ASTM F1473 (ensayo de resistencia al crecimiento lento de grietas) Ensayo PENT a 2,4 MPa a 80 °C > 1.000 horas.

Propiedades hidrostáticas:

30 **[0092]** ASTM D2837: HDB (Base del diseño hidrostático) a 23 °C 11 MPa (1600 psi), y cumple el requisito de comprobación de 50 años según PPI (Instituto de tuberías de plástico) TR-3 2004.

35 **[0093]** ASTM D2837: HDB (Base del diseño hidrostático) a 60 °C 6,9 MPa (1000 psi).

[0094] ASTM D1598: sin fallo dúctil o frágil a más de 7.000 horas a ambas condiciones de ensayo de tensión circunferencial 5,1 MPa (740 psi)/temperatura 80 °C, y tensión circunferencial 4,8 MPa (690 psi)/ensayo hidrostático a la temperatura de 90 °C en el aro.

40 **[0095]** Con estos resultados de ensayos hidrostáticos, el material cumpliría los requisitos de PE100 si se probara según los patrones de la ISO ISO 12162 e ISO 9080.

[0096] El polímero podría tener un I_{21}/I_5 de aproximadamente 7 a 35.

45 **[0097]** Procesabilidad: El material debe poseer excelente resistencia del fundido para la producción de tuberías de gran diámetro de 30,4 cm (12 pulgadas) o mayores sin combamiento del fundido cuando sale de la boquilla.

[0098] El polímero debe tener una resistencia del fundido de 10 cN determinada usando un reómetro capilar de Rosand.

50 Condiciones de ensayo:

[0099]

Temperatura del rodillo:	230 °C
Boquilla: 2 mm de diámetro,	L/D = 20
Transductor de presión:	10.000 psi (68,95 MPa)
Velocidad del pistón:	5,33 mm/min
Ángulo de estiramiento/tracción:	52°
Velocidad incremental de estiramiento/tracción:	500 m/(min) ²

55 **[0100]** Para productos de película, el polímero debe tener las siguientes propiedades como se ha determinado por el método de ensayo de ASTM apropiado.

ES 2 442 443 T3

[0101] l_{21} inferior a 25, normalmente de 5 a 20, preferentemente de 8 a 15 dg/min.

[0102] Resistencia a la tracción MD de 48 MPa a 124 MPa (7.000 a 18.000 psi), normalmente 69 MPa a 103 MPa (10.000 a 15.000 psi).

5

[0103] Resistencia a la tracción TD de 48 MPa a 124 MPa (7.000 a 18.000 psi), normalmente, 69 MPa a 103 MPa (10.000 a 15.000 psi).

[0104] Alargamiento a la tracción MD del 220 al 350%.

10

[0105] Alargamiento a la tracción TD del 220 al 350%.

[0106] Valor de rasgado Elmendorf MD de 10 a 30 g/mil.

15 **[0107]** Valor de rasgado Elmendorf TD de 20 a 60 g/mil.

[0108] Impacto al dardo (F_{50}) superior a 150 g.

Para el moldeo (inyección, soplado y extrusión) pueden ser deseables las siguientes propiedades mecánicas (como se mide por el método de ensayo de ASTM apropiado) en el polímero.

Punto de fluencia	25 a 40, preferentemente 25 a 35 MPa
Módulo de elasticidad	800 a 1000, preferentemente 800 a 900 MPa
Resistencia a la tracción	20 a 45, preferentemente 25 a 40 MPa
Impacto con probeta entallada	140 a 160, normalmente aproximadamente 150 kJ/M ²
Resistencia a la flexión	20 a 45, preferentemente 20 a 40 MPa
Resistencia al cizallamiento	20 a 45, preferentemente 20 a 36 MPa
Alargamiento en el punto de fluencia	10 al 15, normalmente 10 al 12%
Alargamiento en el punto de rotura	100 al 1200%

[0109] La presente invención se ilustrará ahora por los siguientes ejemplos.

25 EJEMPLOS

Parte experimental

[0110] En los experimentos se usaron las siguientes abreviaturas.

30

THF = tetrahidrofurano

TMS = trimetilsililo

[0111] La distribución de peso molecular y los promedios de pesos moleculares (M_w , M_n , M_z) de resinas se determinaron usando cromatografía de exclusión molecular (GPC) a alta temperatura según ASTM D6474: "Método de ensayo estándar para determinar la distribución de peso molecular y promedios de pesos moleculares de poliolefinas". El sistema se calibró usando los 16 patrones de poliestireno ($M_w/M_n < 1,1$) en el intervalo de M_w 5×10^3 a 8×10^6 y 3 patrones de hidrocarburo C_{60} , C_{40} y C_{20} .

40 **[0112]** Las condiciones de operación se enumeran a continuación:

Instrumento de GPC:	Polymer Laboratories® 220 equipado con un detector de índice de refracción
Software:	Viscotek® DM 400 Data Manager con software Trisec®
Columnas:	4 Shodex® serie AT-800/S de estireno-divinilbenceno reticulado con tamaños de poro 10^3 \AA , 10^4 \AA , 10^5 \AA , 10^6 \AA
45 Fase móvil:	1,2,4-Triclorobenceno
Temperatura:	140 °C
Velocidad de flujo:	1,0 ml/min
Preparación de muestras:	Las muestras se disolvieron en 1,2,4-triclorobenceno mediante calentamiento sobre una rueda giratoria durante cuatro horas a 150 °C
50 Filtración de muestras:	No
Concentración de muestras:	0,1% (peso/volumen)

[0113] La determinación de la frecuencia de ramificaciones en función del peso molecular se llevó a cabo usando 55 cromatografía de exclusión molecular (GPC) a alta temperatura y FT-IR del eluyente. Para la calibración se usaron

patrones de polietileno con un contenido de ramificaciones conocido, poliestireno e hidrocarburos con un peso molecular conocido.

[0114] Las condiciones de operación se enumeran a continuación:

5	Instrumento de GPC:	Waters® 150 equipado con un detector de índice de refracción
	Instrumento de IR:	Nicolet Magna® 750 con un celda de flujo de Polymer Labs®
	Software:	Omnicon® 5.1 FT-IR
10	Columnas:	4 Shodex® serie AT-800/S de estireno-divinilbenceno reticulado con tamaños de poro 10^3 \AA , 10^4 \AA , 10^5 \AA , 10^6 \AA
	Fase móvil:	1,2,4-Triclorobenceno
	Temperatura:	140 °C
	Velocidad de flujo:	1,0 ml/min
15	Preparación de muestras:	Las muestras se disolvieron en 1,2,4-triclorobenceno mediante calentamiento sobre una rueda giratoria durante cinco horas a 150 °C
	Filtración de muestras:	No
	Concentración de muestras:	4 mg/g

Síntesis del componente 1 del catalizador

20 **[0116]** Se añadió gota a gota EtMgBr (100 ml, disolución 3 M en éter dietílico) a una disolución de 4-metoxi-2-terc-butil-fenol (290 mmoles) en tetrahidrofurano (THF) (350 ml) a temperatura ambiente dando una disolución ámbar. Después de 2 h de agitación se añadió tolueno (250 ml), y el éter y el THF se eliminaron mediante destilación. Entonces se añadieron trietilamina (60,6 ml) y paraformaldehído (21,8 g) como una suspensión blanca
25 en tolueno. La reacción se agitó durante la noche, seguido de calentamiento durante 2 horas a 95 °C, dando una disolución naranja turbia. La mezcla de reacción resultante se vertió en HCl 1 M mientras que se enfriaba a 0 °C. La fase orgánica se separó y la fase acuosa se extrajo con éter dietílico. Las fases orgánicas combinadas se secaron sobre Na_2SO_4 y luego se evaporaron dando un material naranja aceitoso. El aceite se disolvió en etanol (250 ml) y a la disolución naranja clara se añadió ciclohexilamina (32,9 ml). La reacción se agitó durante 48 horas dando una
30 disolución naranja oscura. La disolución se enfrió en un congelador provocando que se separara un sólido cristalino amarillo. El producto se aisló por filtración y se lavó con etanol frío. El producto de imina (54 mmoles) se disolvió en THF (200 ml) y se añadió gota a gota a una suspensión con agitación de NaH en exceso (70 mmoles) en THF (250 ml). La suspensión amarilla se agitó durante 48 horas, el NaH en exceso se eliminó por filtración y el disolvente se eliminó dando un sólido amarillo brillante. La sal de sodio (46 mmoles) se disolvió en THF (150 ml) y se añadió a una
35 suspensión de $\text{ZrCl}_4 \cdot \text{THF}_2$ (23 mmoles) en THF (150 ml). La suspensión amarilla resultante se agitó durante 48 horas. El disolvente se extrajo dando producto impuro como un residuo amarillo muy moderadamente soluble. El material en bruto se extrajo con varias porciones de CH_2Cl_2 seguido de filtración y eliminación del disolvente dando un sólido amarillo que se lavó adicionalmente con CH_2Cl_2 /éter frío para eliminar el ligando sin reaccionar.

40 Síntesis de $(\text{tBu}_3\text{PN})(\text{n-BuCpC}_6\text{F}_5)\text{TiCl}_2$

[0117] Se disolvió ciclopentadieno de sodio (615 mmoles) en tetrahidrofurano y se añadió una disolución de perfluorobenceno (309 mmoles) como una disolución 1:1 con THF durante un periodo de 20 minutos. La mezcla resultante se durante 3 horas a 60 °C, se dejó enfriar, luego se añadió por transferencia de cánula a
45 clorotrimetilsilano puro (60 ml) a 0 °C durante 15 minutos. La reacción se dejó calentar a temperatura ambiente durante 30 minutos, seguido de concentración lenta durante un periodo de 3 horas para eliminar el clorotrimetilsilano y disolventes en exceso. El sólido húmedo resultante se suspendió en heptano y se filtró. La concentración del filtrado de heptano dio $(\text{TMS})(\text{C}_6\text{F}_5)\text{C}_5\text{H}_4$ en bruto como un aceite marrón que se usó sin más purificación. $(\text{TMS})(\text{C}_6\text{F}_5)\text{C}_5\text{H}_4$ (50 mmoles) se disolvió en THF y se enfrió a 0 °C. La disolución se trató con n-BuLi (50 mmoles),
50 que se añadió gota a gota. Después de agitar durante 10 minutos a 0 °C, la reacción se dejó calentar a temperatura ambiente y se agitó durante 1 hora más. Se preparó una disolución fría de bromuro de n-butilo (50 mmoles) en THF (35 ml), y a ésta se añadió la disolución de $[(\text{TMS})(\text{C}_6\text{F}_5)\text{C}_5\text{H}_3]\text{Li}$. La mezcla resultante se agitó durante 2 horas y el THF se eliminó mediante evaporación a vacío. El residuo se extrajo en heptano (150 ml), se filtró y el disolvente se evaporó. Se añadió TiCl_4 (60 mmoles) a $(\text{n-Bu})(\text{TMS})(\text{C}_6\text{F}_5)\text{C}_5\text{H}_3$ mediante pipeta y la disolución se calentó a 60 °C
55 durante 3 horas. La eliminación de TiCl_4 en exceso a vacío dio un aceite denso. La adición de pentano provocó la precipitación inmediata del producto $(\text{n-Bu})(\text{C}_6\text{F}_5)\text{C}_5\text{H}_3\text{TiCl}_3$ que se aisló por filtración. $(\text{n-Bu})(\text{C}_6\text{F}_5)\text{C}_5\text{H}_3\text{TiCl}_3$ (15,6 mmoles) se mezcló con $(\text{tBu}_3\text{PN-TEM})$ (15,6 mmoles) en tolueno y se agitó durante la noche a temperatura ambiente. La disolución se filtró y el disolvente se eliminó dando el producto deseado.

60 Síntesis de $(\text{tBu}_3\text{PN})(\text{n-HexilC}_6\text{F}_5\text{Cp})\text{TiCl}_2$

[0118] $(\text{TMS})(\text{C}_6\text{F}_5)\text{C}_5\text{H}_4$ (160 mmoles, preparado como se ha descrito anteriormente) se disolvió en THF y se enfrió a -40 °C. La disolución se trató con n-BuLi (160 mmoles), que se añadió gota a gota. Después de agitar durante 10 minutos a 0 °C, la reacción se dejó calentar a temperatura ambiente y se agitó durante otros 30 minutos.

A una disolución de bromuro de n-hexilo (240 mmoles) en THF (100 ml) se añadió la disolución de $[(\text{TMS})(\text{C}_6\text{F}_5)\text{C}_5\text{H}_3]\text{Li}$ a 0 °C. La mezcla resultante se agitó durante la noche a temperatura ambiente y los volátiles se eliminaron a vacío. La destilación a vacío del residuo en bruto dio (n-hexil)(TMS)(C₆F₅)C₅H₃ suficientemente puro para su uso en la siguiente etapa. Se hizo reaccionar TiCl₄ puro (48 mmoles) con (n-hexil)(TMS)(C₆F₅)C₅H₃ (40 mmoles) a 60 °C. Después de 3 horas, los volátiles se eliminaron y el residuo se trituró con heptano dando (n-HexilC₆F₅Cp)TiCl₃ que se usó directamente en la siguiente etapa. Se pesó (n-HexilC₆F₅Cp)TiCl₃ (24 mmoles) en un matraz con tBu₃PN-TEM (18 mmoles) y se añadió tolueno (40 ml). La mezcla se agitó a 100 °C durante 2,5 horas y el disolvente se eliminó dando un aceite. La adición de heptano precipitó el producto deseado como un polvo amarillo que se aisló por filtración y se lavó adicionalmente con heptano.

10

Preparación de aluminoxano (MAO) soportado sobre sílice

[0119] Sílice Sylopol® XPO-2408, comprada de Grace Davison, se calcinó fluidizando con aire a 200 °C durante 2 horas y posteriormente con nitrógeno a 600 °C durante 6 horas. 44,6 gramos de la sílice calcinada se añadieron a 100 ml de tolueno. Se añadieron 150,7 g de una disolución de MAO que contenía 4,5% en peso de Al comprado de Albemarle a la suspensión de sílice. La mezcla se agitó durante 1 hora a temperatura ambiente. El disolvente se eliminó a vacío, dando un sólido de libre fluidez que contenía 11,5% en peso de Al.

Ejemplo de referencia 1

20

Preparación del catalizador A

[0120] En una Glovebox, 1,37 g del MAO soportado sobre sílice preparado anteriormente se suspendieron en 25 ml de tolueno. Por separado, 18 mg del componente 1 de catalizador se disolvieron en 10 ml de tolueno, y 16 mg de (tBu₃PN)(C₆F₅)(n-Bu)CpTiCl₂ se disolvieron en 10 ml de tolueno. Ambas disoluciones de catalizador se añadieron simultáneamente a la suspensión de sílice. Después de una hora de agitación, la suspensión se filtró, dando un filtrado claro. El componente sólido se lavó dos veces con tolueno y una vez con heptano. El producto final se secó a vacío a 300 mTorr (40 Pa) y se guardó bajo nitrógeno hasta que se usó.

Polimerización

[0121] Un reactor de autoclave con agitación de 2 l se calentó a 100 °C durante 1 hora y se purgó minuciosamente con nitrógeno. Se añadieron 160 g de NaCl, previamente secado en una estufa a 160 °C durante al menos una semana, al reactor, que posteriormente se purgó a presión tres veces con nitrógeno y dos veces con etileno a 100 °C. El reactor se enfrió entonces a 90 °C y se añadió una alícuota de 25% en peso de triisobutilaluminio (TiBAL). La cantidad de TiBAL fue de forma que la relación molar de TiBAL con respecto al metal de transición total en el catalizador que iba añadirse fuera de aproximadamente 500:1. Entonces se añadieron 2,0 ml de 1-hexeno purificado y el reactor se presurizó con 100 psig (689,4 KPa manométricos) de etileno. Se usaron 200 psig (1,378 KPa manométricos) de etileno para empujar 20,7 mg de catalizador A de un tubo de catalizador en el reactor para empezar la reacción. Durante la polimerización, la presión del reactor se mantuvo constante con 200 psig (1,378 KPa manométricos) de etileno y continuamente se alimentó 1-hexeno al reactor como una tasa de alimentación de 10% en peso de etileno usando un controlador de flujo másico. La polimerización se llevó a cabo a 90 °C durante 1 hora, dando 38,0 g de polímero.

Ejemplo 2 de referencia

[0122] El procedimiento fue el mismo que el del Ejemplo 1 de referencia, excepto que se usaron 27,5 mg de catalizador A para la polimerización y se precargaron 0,6 psi (4,1 KPa manométricos) de hidrógeno al reactor antes de la polimerización, dando 65,5 g de polímero.

50

[0123] Los perfiles de GPC de los polímeros producidos en los Ejemplos 1 y 2 de referencia se muestran en la Figura 1. En ausencia de hidrógeno se produjo un polímero con distribución de MW bimodal. Sin embargo, en presencia de hidrógeno, el pico correspondiente a la fracción de alto MW se desplazó a un menor MW, produciendo un polímero unimodal. Por tanto, ajustando el nivel de hidrógeno en el reactor puede controlarse la polidispersidad de los polímeros, cambiándolos de una distribución unimodal a una distribución ancha o bimodal.

55

Ejemplo 3 de referencia

Preparación del catalizador B

60

[0124] En una Glovebox, 137 g del MAO soportado sobre sílice preparado anteriormente se suspendieron en 400 ml de tolueno. Por separado, 2,26 g del componente 1 de catalizador se disolvieron en 100 ml de tolueno, y 1,24 g de (tBu₃PN)(n-hexilC₆F₅Cp)TiCl₂ se disolvieron en 100 ml de tolueno. Ambas disoluciones de catalizador se añadieron simultáneamente a la suspensión de sílice. Después de una hora de agitación, la suspensión se filtró,

dando un filtrado claro. El componente sólido se lavó dos veces con tolueno y una vez con heptano. El producto final se secó a vacío a 300 mTorr (40 Pa) y se guardó bajo nitrógeno hasta que se usó.

Polimerización

5
[0125] Un reactor de autoclave con agitación de 2 l se calentó a 100 °C durante 1 hora y se purgó minuciosamente con nitrógeno. Se añadieron 160 g de NaCl, previamente secado en una estufa a 160 °C durante al menos una semana, al reactor que posteriormente se purgó a presión tres veces con nitrógeno y dos veces con etileno a 100 °C. El reactor se enfrió entonces a 83 °C y se añadió una alícuota de 25% en peso de triisobutilaluminio
 10 (TiBAL). La cantidad de TiBAL fue de forma que la relación molar de TiBAL con respecto al metal de transición total en el catalizador que iba añadirse fuera de aproximadamente 500:1. Entonces se añadieron 1,5 ml de 1-hexeno purificado y el reactor se presurizó con 100 psig (689,4 KPa manométricos) de etileno. Se usaron 150 psig (1,034 KPa manométricos) de etileno para empujar 30,9 mg de catalizador B de un tubo de catalizador en el reactor para
 15 empezar la reacción. Durante la polimerización, la presión del reactor se mantuvo constante con 150 psig (1,034 KPa manométricos) de etileno y continuamente se alimentó 1-hexeno al reactor como una tasa de alimentación de 10% en peso de etileno usando un controlador de flujo másico. La polimerización se llevó a cabo a 83 °C durante 1 hora, dando 37,1 g de polímero.

Ejemplo 4 de referencia

20
Polimerización

[0126] Un reactor de autoclave con agitación de 2 l se calentó a 100 °C durante 1 hora y se purgó minuciosamente con nitrógeno. Se añadieron 160 g de NaCl, previamente secado en una estufa a 160 °C durante al
 25 menos una semana, al reactor, que posteriormente se purgó a presión tres veces con nitrógeno y dos veces con etileno a 100 °C. El reactor se enfrió entonces a 83 °C y se añadió una alícuota de 25% en peso de triisobutilaluminio (TiBAL). La cantidad de TiBAL fue de forma que la relación molar de TiBAL con respecto al metal de transición total en el catalizador que iba añadirse fuera de aproximadamente 500:1. Entonces se añadieron 2,0 ml de 1-hexeno purificado y el reactor se presurizó con 100 psig (689,4 KPa manométricos) de etileno. Se usaron 200 psig (1,378
 30 KPa manométricos) de etileno para empujar 29,6 mg de catalizador B de un tubo de catalizador en el reactor para empezar la reacción. Durante la polimerización, la presión del reactor se mantuvo constante con 200 psig (1,378 KPa manométricos) de etileno y continuamente se alimentó 1-hexeno al reactor como una tasa de alimentación de 10% en peso de etileno usando un controlador de flujo másico. La polimerización se llevó a cabo a 83 °C durante 1 hora, dando 45,1 g de polímero.

35
[0127] La Figura 2 muestra los perfiles de GPC de los polímeros producidos por los Ejemplos 3 y 4 de referencia. Debido a la diferencia en el efecto de la presión del etileno sobre la actividad de cada componente de catalizador, el mismo catalizador dual puede producir resinas con diferentes perfiles de distribución de peso molecular cuando se opera bajo diferentes presiones de etileno.

40
Ejemplo 5 de referencia

[0128] Se llevó a cabo lo mismos que en el Ejemplo 4 de referencia, excepto que se usaron 29,9 mg de catalizador B y la polimerización se realizó a 90 °C, dando 42,8 g de polímero.

45
Ejemplo 6 de referencia

[0129] Se llevó a cabo lo mismos que en el Ejemplo 4 de referencia, excepto que se usaron 31,6 mg de catalizador B y la polimerización se realizó a 97 °C, dando 50,9 g de polímero.

50
[0130] Los perfiles de GPC de los polímeros producidos en los Ejemplos 4-6 de referencia se muestran en la Figura 3. Es evidente que a mayor temperatura aumenta la relación de la fracción de MW alta con respecto a la fracción de MW baja.

55
Ejemplo 7 de referencia

Polimerización

[0131] Se usó un reactor continuo de fase gaseosa de lecho agitado de 75 l similar al descrito en el documento
 60 EP 0659 773 para producir copolímeros que contienen etileno y hexeno. La polimerización se ejecutó a 83 °C con etileno y hexeno usando el catalizador B para obtener resinas bimodales para tuberías de HDPE. Se usó isopentano en el procedimiento como agente de refrigeración, además de para controlar la distribución de peso molecular del polímero resultante. Se usó nitrógeno para mantener la presión del reactor total a aproximadamente 2.100 KPa. La

composición del reactor fue del siguiente modo: 55% de etileno, 0,41% de hexeno, 8,5% de isopentano, siendo el resto nitrógeno.

[0132] La Figura 4 es un perfil de GPC-FTIR del polímero producido en el Ejemplo 7 de referencia.

5

Ejemplo de referencia 8

Polimerización

10 [0133] La reacción de polimerización fue similar al Ejemplo 7 de referencia, pero con temperatura del reactor a 88 °C.

[0134] La Figura 5 es como el perfil de GPC-FTIR del polímero producido en el Ejemplo 8.

15 [0135] Comparando las Figuras 4 y 5 puede observarse que los efectos de la temperatura también están presentes en un modo de operación continua en un reactor a gran escala. A 88 °C, el catalizador dual produce una resina con una mayor relación de fracción de alto MW con respecto a fracción de bajo MW que una resina producida a 83 °C. Además, la resina producida a 88 °C presenta elevada incorporación de comonómeros en la fracción de alto MW con respecto a la resina obtenida a 83 °C.

20

Ejemplo 9 de referencia

[0136] El Ejemplo 9 de referencia se llevó a cabo del mismo modo que el Ejemplo 7 de referencia, excepto que no se alimentó isopentano al reactor durante el transcurso de la polimerización.

25

[0137] La Figura 6 compara los perfiles de GPC de los polímeros producidos por los Ejemplos 7 y 9 de referencia. En presencia de isopentano disminuye la relación de la fracción de alto MW con respecto a la fracción de bajo MW.

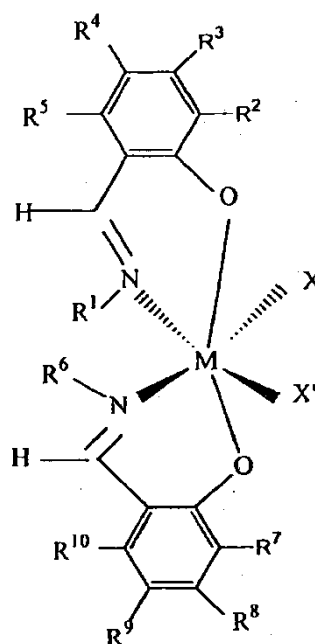
30 [0138] Los ejemplos de referencia mostrados anteriormente demuestran que cuando los componentes individuales del catalizador en un catalizador mixto responden de forma diferente a hidrógeno, temperatura, presión de etileno y nivel de un hidrocarburo no polimerizable, la composición del polímero (la relación de la fracción de alto MW con respecto a la fracción de bajo MW y la disposición de comonómero) pueden controlarse por las condiciones del procedimiento de polimerización.

35

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para controlar uno o más de la relación de polímero de alto peso molecular con respecto a polímero de bajo peso molecular y la distribución de comonómeros en un procedimiento de polimerización
5 seleccionado del grupo que consiste en una polimerización en fase gaseosa en lecho fluidizado continuo a una temperatura de 50 a 120 °C y una polimerización en suspensión en un único reactor a una temperatura de 20 a 150 °C de una mezcla de reacción que comprende uno o más de hidrógeno, nitrógeno, hidrocarburos C₁₋₇ no
10 polimerizables y olefinas C₂₋₈ polimerizadas en presencia de un catalizador doble, en el que ambos componentes del catalizador están sobre el mismo soporte, y la actividad de cada catalizador tiene una respuesta diferente a uno o más de temperatura, presión parcial de hidrógeno en la mezcla de reacción, presión parcial de (co)monómeros en la
mezcla de reacción y la cantidad de hidrocarburos inertes en la mezcla de reacción:

(i) el primer componente del cual comprende un catalizador de fórmula:



15

en la que M es un metal de transición del grupo 4; R¹ y R⁶ están seleccionados independientemente del grupo que consiste en radicales alquilo C₁₋₆ o arilo C₆₋₁₀; R² y R⁷ están seleccionados independientemente del grupo que consiste en radicales alquilo C₃₋₅ secundarios o terciarios; R³, R⁴, R⁵, R⁸, R⁹ y R¹⁰ están
20 seleccionados independientemente del grupo que consiste en un átomo de hidrógeno, radicales alquilo C₁₋₄, radicales arilo C₆₋₁₀, radicales alcoxi C₁₋₄ cuyos sustituyentes tienen un valor σ_p de Hammett inferior a 0,2; y X y X' están seleccionados del grupo que consiste en un átomo de halógeno, radicales alquilo C₁₋₄, radicales aril C₇₋₁₂-alquilo, radicales fenoxi C₆₋₁₀, radicales amido que pueden estar sustituidos con hasta dos radicales alquilo C₁₋₄ y radicales alcoxi C₁₋₄; y

25

(ii) el segundo componente del cual comprende un catalizador de fórmula:



30

en la que M está seleccionado del grupo que consiste en Ti, Zr y Hf; L es un ligando monoaniónico independientemente seleccionado del grupo que consiste en ligandos tipo ciclopentadienilo, y un ligando heteroatómico voluminoso que contiene no menos de cinco átomos en total (normalmente de los cuales al menos el 20%, preferentemente al menos el 25% numéricamente son átomos de carbono) y que contiene
35 adicionalmente al menos un heteroátomo seleccionado del grupo que consiste en boro, nitrógeno, oxígeno, fósforo, azufre y silicio, estando dicho ligando heteroatómico voluminoso unido por sigma o pi a M, por lo que L no es un ligando de fosfinimina; Y está seleccionado independientemente del grupo que consiste en ligandos activables; n puede ser de 1 a 3; y p puede ser de 1 a 3, a condición de que la suma de n+p sea igual al estado de valencia de M, y adicionalmente a condición de que dos ligandos L puedan estar unidos por puentes,

40

y un activador,

que comprende una o más etapas seleccionadas del grupo que consiste en:

(a) alterar la temperatura de la reacción al menos 2 °C dentro del intervalo de 50 a 120 °C para una polimerización en fase gaseosa y dentro del intervalo de 20 a 150 °C para una polimerización en fase en suspensión;

(b) alterar la presión parcial del componente de hidrógeno de la mezcla de reacción al menos 0,02 psi (0,138 KPa);

(c) alterar la presión parcial de uno o más monómeros (por ejemplo, etileno) en la mezcla de reacción no menos de 10 psi (68,94 KPa); y

(d) alterar la cantidad de hidrocarburo no polimerizable en la mezcla de reacción en fase gaseosa no menos del 0,5% en moles.

2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el activador está seleccionado del grupo que consiste en:

(i) un compuesto de aluminio complejo de fórmula $R^{12}_2AlO(R^{12}AlO)_mAlR^{12}_2$ en la que cada R^{12} está seleccionado independientemente del grupo que consiste en radicales hidrocarbilo C_{1-20} y m es de 3 a 50, y opcionalmente un fenol impedido para proporcionar una relación molar de Al:fenol impedido de 2:1 a 5:1, si el fenol impedido está presente;

(ii) activadores iónicos que pueden estar libres o unidos a un soporte, seleccionándose dichos activadores iónicos del grupo que consiste en:

(A) compuestos de fórmula $[R^{13}]^+[B(R^{14})_4]^-$ en la que B es un átomo de boro, R^{13} es un catión C_{5-7} aromático cíclico o un catión trifenilmetilo y cada R^{14} está seleccionado independientemente del grupo que consiste en radicales fenilo que están sin sustituir o sustituidos con un grupo hidroxilo o con 3 a 5 sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en un átomo de flúor, un radical alquilo C_{1-4} o alcoxi que está sin sustituir o sustituido con un átomo de flúor; y un radical sililo de fórmula $-Si-(R^{15})_3$; en la que cada R^{15} está seleccionado independientemente del grupo que consiste en un átomo de hidrógeno y un radical alquilo C_{1-4} ; y

(B) compuestos de fórmula $[(R^{18})_tZH]^+[B(R^{14})_4]^-$ en la que B es un átomo de boro, H es un átomo de hidrógeno, Z es un átomo de nitrógeno o átomo de fósforo, t es 2 ó 3 y R^{18} está seleccionado del grupo que consiste en radicales alquilo C_{1-18} , un radical fenilo que está sin sustituir o sustituido con hasta tres radicales alquilo C_{1-4} , o un R^{18} tomado conjuntamente con el átomo de nitrógeno puede formar un radical anilinio y R^{14} es como se ha definido anteriormente; y

(C) compuestos de fórmula $B(R^{14})_3$ en la que R^{14} es como se ha definido anteriormente; y

(iii) mezclas de (i) y (ii).

3. El procedimiento según la reivindicación 2, en el que el activador es un compuesto de aluminio complejo en el que R^{12} es un radical metilo y m es de 10 a 40.

4. El procedimiento según la reivindicación 2 ó 3, en el que la relación molar de Al con respecto a metal de transición es de 10:1 a 500:1.

5. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que en el primer componente X y X' están seleccionados independientemente del grupo que consiste en un átomo de cloro, un radical metilo, un radical etilo y un radical bencilo.

6. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que en el primer componente R^3 , R^5 , R^8 y R^{10} son hidrógeno.

7. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que en el primer componente R^4 y R^9 están seleccionados del grupo que consiste en un radical alcoxi C_1-C_4 .

8. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que en el primer componente R^4 y R^9 son radicales metoxi.

9. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que en el primer componente R^1 y R^6 son radicales ciclohexilo.

10. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que en el primer componente R^2 y R^7 están seleccionados del grupo que consiste en radicales t-butilo.

11. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que en el segundo componente el ligando tipo ciclopentadienilo es un ligando C_{5-13} que contiene un anillo de carbono de 5 miembros que tiene enlaces deslocalizados dentro del anillo y está unido al átomo metálico mediante enlaces η^5 y estando dicho ligando sin

- sustituir o hasta completamente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en radicales hidrocarbilo C_{1-10} en los que sustituyentes hidrocarbilo están sin sustituir o adicionalmente sustituidos con uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en un átomo de halógeno y un radical alquilo C_{1-8} ; un átomo de halógeno; un radical alcoxi C_{1-8} ; un radical C_{6-10} arilo o ariloxi; un radical amido que está sin sustituir o
- 5 sustituido con hasta dos radicales alquilo C_{1-8} ; un radical fosfido que está sin sustituir o sustituido con hasta dos radicales alquilo C_{1-8} ; radicales sililo de fórmula $-Si-(R)_3$ en la que cada R está seleccionado independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, un radical C_{1-8} alquilo o alcoxi, y radicales C_{6-10} arilo o ariloxi; y radicales germanilo de fórmula $Ge-(R)_3$ en la que R es como se ha definido anteriormente.
- 10 12. El procedimiento según la reivindicación 11, en el que en el segundo componente el ligando tipo ciclopentadienilo está seleccionado independientemente del grupo que consiste en un radical ciclopentadienilo, un radical indenilo y un radical fluorenilo.
13. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que en el segundo componente Y
- 15 está seleccionado independientemente del grupo que consiste en un átomo de hidrógeno; un átomo de halógeno, un radical hidrocarbilo C_{1-10} ; un radical alcoxi C_{1-10} ; un radical óxido de arilo C_{5-10} ; cada uno de dichos radicales hidrocarbilo, alcoxi y óxido de arilo puede estar sin sustituir con o adicionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en un átomo de halógeno; un radical alquilo C_{1-8} ; un radical alcoxi C_{1-8} ; un radical C_{6-10} arilo o ariloxi; un radical amido que está sin sustituir o sustituido con hasta dos radicales
- 20 alquilo C_{1-8} ; y un radical fosfido que está sin sustituir o sustituido con hasta dos radicales alquilo C_{1-8} .
14. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que el ligando heteroatómico voluminoso está seleccionado del grupo que consiste en ligandos de cetimida, ligandos heteroatómicos que contienen silicio, ligandos de amido, ligandos de alcoxi, ligandos heterocíclicos de boro y ligandos de fosfol.
- 25 15. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en el que Y está seleccionado independientemente del grupo que consiste en un átomo de hidrógeno, un átomo de cloro y un radical alquilo C_{1-4} .

Figura 1

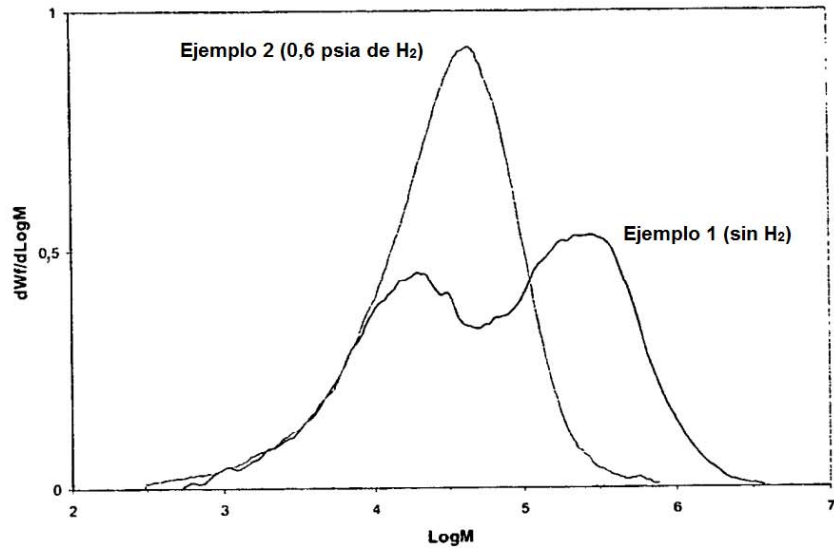


Figura 2

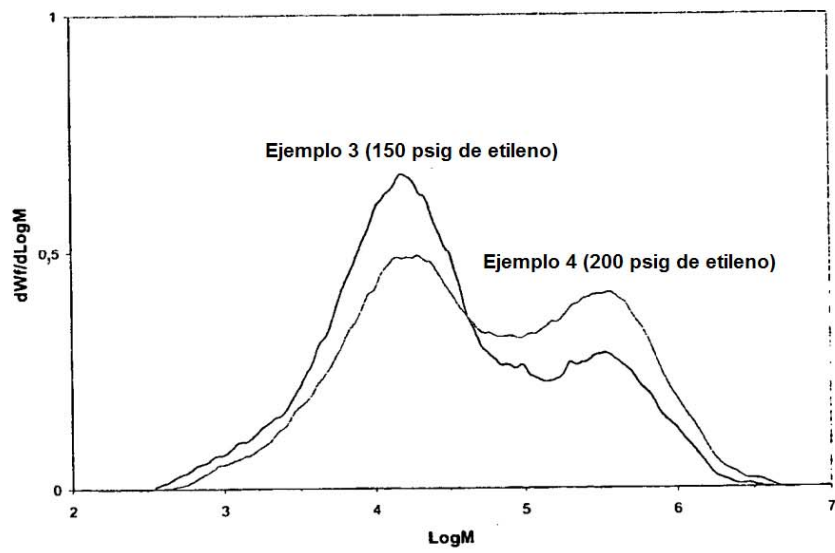


Figura 3

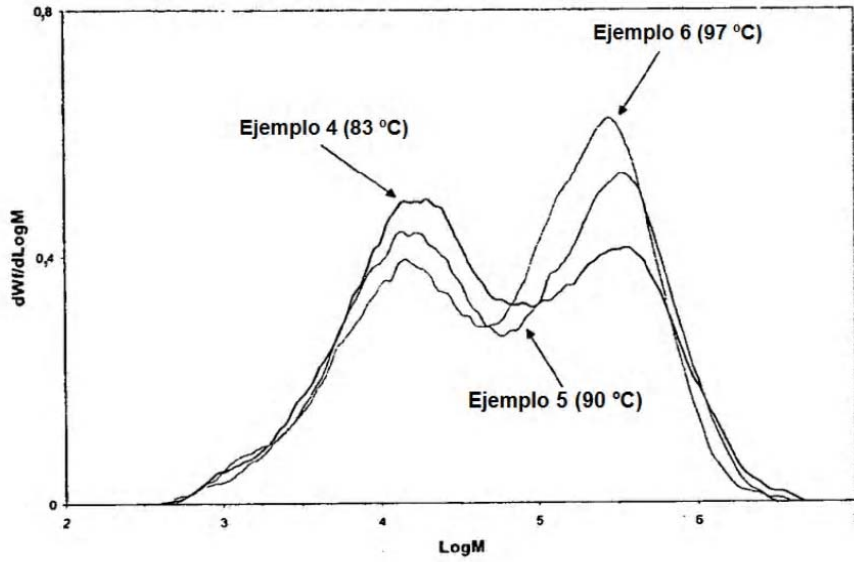


Figura 4

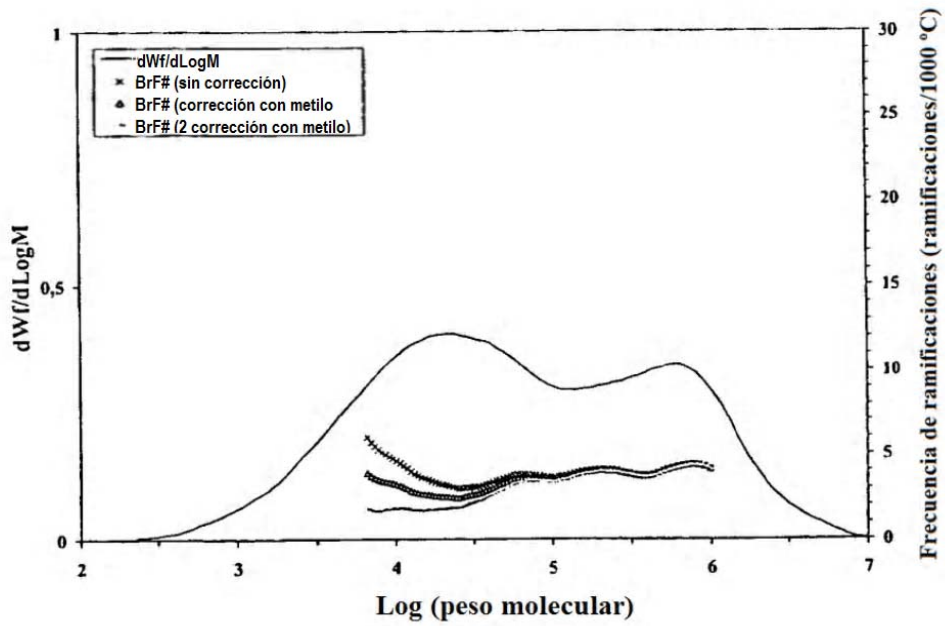


Figura 5

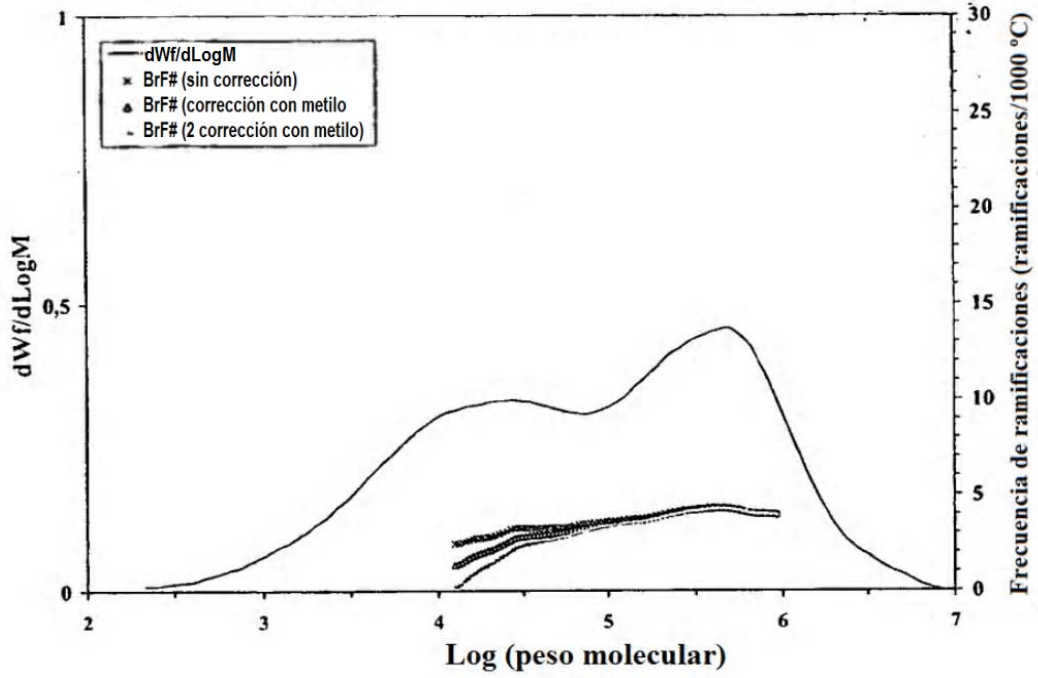


Figura 6

